

**Zur Reaktivität der
P=N-Doppelbindung**

Winfried Wiegräbe

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548306_0043

Zur Reaktivität der P=N-Doppelbindung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Winfried Wiegräbe
aus Bremen



Mai 1963

Zur Kenntnis der
F. H. Hoppelmann

Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **24. JULI 1953**

Der Inhalt des Berichtes ist
den in der mündlichen Prüfung
erhaltenen Aussagen des Berichters
entnommen und entspricht dem
Inhalt des Berichtes.

Wiberg, Egon
Prof.Dr.Dr.h.c.
Chemie



1953

Meinen Eltern

La raison nous commande bien plus impérieusement qu'un maître; car en désobéissant à l'un on est malheureux, et en désobéissant à l'autre on est un sot.

Blaise Pascal: Pensées 345 (Br)

I n h a l t

1. <u>Einführung und Inhaltsübersicht</u>	1
2. <u>Bindungsordnung und Bindungsenergie der P=N-Doppelbindung</u>	5
2.1. $P_{\pi}P_{\pi}$ - und $P_{\pi}d_{\pi}$ -Doppelbindungen	5
2.2. Experimentelle Bestimmung der Bindungsordnung von Phosphorverbindungen	8
2.3. Ermittlung der P/N-Bindungsordnung aus der P/N-Valenzschwingungsfrequenz	10
2.4. Bindungsenergie der P=N-Doppelbindung aus kalorischen Daten	15
2.5. Folgerungen für die Reaktivität der P=N-Doppelbindung	17
2.5.1. Energetische Abschätzung von Additionsmöglichkeiten an Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl vier	17
2.5.2. Koordinationszahl und Hybridisierungszustand in Phosphorverbindungen	22
2.6. Zusammenfassung der Aussagen über die P=N-Doppelbindung	25
3. <u>Gibt es Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl drei?</u>	28
3.1. Arbeiten von MICHAELIS und von CAVEN	28
3.2. Darstellung von P-Alkylamino-N-alkyl-oxyphosphazenen	29
3.3. Molekulargewichtsbestimmungen an P-Alkylamino-N-alkyl-oxyphosphazenen	32

<u>4. Untersuchungen an Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl vier</u>	34
4.1. Bekannte Vorschriften zur Darstellung von Phosphazenen	35
4.2. Darstellung von N-Tosyl-phosphazenen	37
4.3. Darstellung von N-Phenyl- und N-Methyl-phosphazenen.	39
4.3.1. Darstellung der Phosphinderivate	40
4.3.2. Umsetzung von Phosphinderivaten mit Phenylazid .	40
4.3.3. Umsetzung von Phosphinderivaten mit Methylazid .	43
4.4. Stabile Primäraddukte der "STAUDINGER-Reaktion".	43
4.5. Darstellung und Reaktionen von Phosphazenen-aziden	46
4.5.1. Das Carbonsäure-imid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht	46
4.5.2. Darstellung von P-Diphenyl-N-tosyl- und -N-phenyl-phosphazenen-azid.	48
4.5.3. Zersetzungsreaktionen des P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen-azids	49
4.5.4. Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Litium-azid	51
4.6. Hydrolyseverhalten der Phosphazene	52
4.6.1. Experimentelle Befunde	53
4.6.2. Folgerungen.	55
<u>5. Infrarotspektren von Phosphazenen.</u>	57
5.1. Bedingungen für charakteristische IR-Frequenzen.	57
5.2. Bekannte IR-Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung	58
5.3. Zuordnung von Banden im P=N-Doppelbindungsreich.	59
5.3.1. Phenylschwingungen	59

5.3.2. Sulfonamidschwingungen	60
5.3.3. Sonstige Zuordnungen	61
5.4. P=N-Valenzschwingungen	62
5.4.1. Zuordnung der P=N-Bande.	62
5.4.2. Substituenteneinflüsse auf die P=N-Valenzschwin- gungsbande	68
<u>6. Zusammenfassung und Ausblick.</u>	<u>72</u>
<u>7. Beschreibung der Versuche</u>	<u>75</u>
7.1. Ausgangs- und Vergleichssubstanzen	75
7.2. Analysenmethoden und Aufnahme der Spektren . . .	78
7.3. Versuche zur Darstellung von Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl drei.	80
7.4. Darstellung von N-Tosyl-phosphazenen	86
7.5. Darstellung von N-Phenyl- und N-Methyl-phospha- zenen.	92
7.6. Darstellung von N ³ -Tosyl-phosphatriazdienen. . .	100
7.7. Darstellung und Reaktionen von Phosphazenziden. .	102
7.8. Hydrolyseverhalten der Phosphazene	108
7.9. Phosphazene-Anionen	110

1. Einführung und Inhaltsübersicht

Die theoretische Chemie lehrt uns den Nutzen der Modellbe-
trachtung: aus Erfahrung entwickelte Modelle führen zu Arbeits-
hypothesen, die - wiederum an der Erfahrung überprüft - verfei-
nerte Aussagen erlauben.

Die klassische Strukturlehre der organischen Chemie entwik-
kelte ein Modell der Doppelbindung, welches Eigenschaften und
Reaktionen "ungesättigter" Kohlenstoffverbindungen befriedigend
beschreibt. Auf anorganische Systeme übertragen, erweist es sich
jedoch als unzulänglich. Die vorliegende Arbeit will versuchen,
die bisher kaum systematisch untersuchte Reaktivität anorgani-
scher Mehrfachbindungssysteme am interessanten Beispiel der
Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung zu studieren.

Analogieschlüsse zur gut untersuchten P=O-Bindung ergeben das
folgende Orbital-Modell:

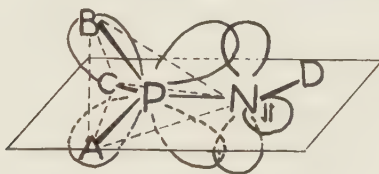


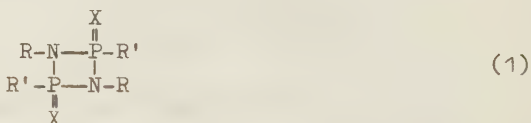
Abb. 1: Orbital-Modell der P=N-Doppelbindung

Das σ -Bindungsgerüst D-N-P(ABC) zeigt den Phosphor in der ener-
getisch bevorzugten sp^3 -Konfiguration mit der Koordinationszahl
vier; Überlappung der N- p_z - und P- d_{yz} -Orbitale ermöglicht eine
zusätzliche π -Bindung. Bei sp^2 -Hybridisierung mit dem freien
Elektronenpaar (n) am Stickstoff beträgt der Winkel D-N-P 120° .

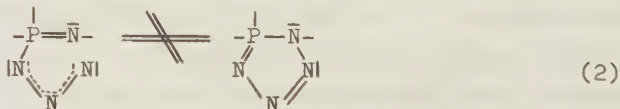
Keine Aussage liefert das Modell über die Polarität der P/N-
Bindung, über Substituenteneinflüsse und den Hybridisierungszu-
stand des Stickstoffs. Insbesondere erlaubt dieses Modell keine
Voraussagen über die Reaktivität der P=N-Doppelbindung.

Additionen, der wichtigste Reaktionstyp organischer Doppelbindungen, wurden an "ungesättigten" P/N-Verbindungen bisher nicht schlüssig nachgewiesen. Eine erste Frage an das Modell lautet daher: Kann dieses Bindungssystem mit einem Elementpartner der zweiten Achterperiode überhaupt die Reaktivität der "klassischen" C=C-Doppelbindung erreichen? Dazu werden in einer grundlegenden Diskussion (2.1. - 2.6., S.5) zunächst bekannte und bisher unbekannte Argumente zusammengetragen: Aus der Literatur werden wellenmechanische Betrachtungen von Bindungen mit Phosphor angeführt und die P/N-Bindungsordnung aus kalorischen Daten sowie aus Kraftkonstanten der P/N-Valenzschwingungen ermittelt. Weiter werden Einflüsse des Hybridisierungszustandes auf die Stabilität von Phosphorverbindungen besprochen sowie Reaktionsmöglichkeiten der P=N-Doppelbindung aus mittleren Bindungsenergien abgeschätzt.

Die Berechnungen zeigen, daß inter-molekulare Additionen nur an Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl drei wahrscheinlich sind. Als monomer beschriebene Vertreter dieser Stoffklasse $R-N=P(X)R'$ ($X = O, S$) zeigen nach eigenen Untersuchungen jedoch doppeltes Molekulargewicht (3.3., S.32).

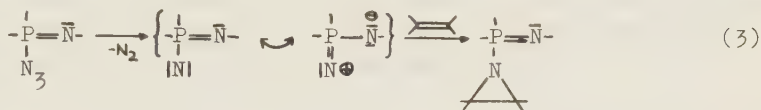


Die erstrebte Addition an die P=N-Doppelbindung wurde daraufhin intramolekular unter Erhaltung der Koordinationszahl vier am Phosphor versucht (4.1., S.34). Die erstmals dargestellten P-Diphenyl-N-tosyl- und N-phenyl-phosphazenazide

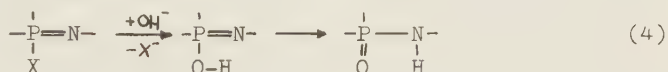


liegen jedoch nach IR-spektroskopischen Untersuchungen nicht in der Phosphatetrazolform vor.

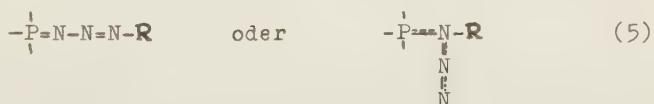
Das bei der Thermolyse als Zwischenstufe postulierte Azen reagiert nicht als 1,3-Dipol; für das Reaktionsprodukt mit der gespannten Doppelbindung des Dicyclopentadiens konnte eine Aziridin-Struktur bewiesen werden (4.5.3., S.49).



Wesentlich für das Verständnis der P=N-Doppelbindung ist die Berücksichtigung ihrer Polarität: Zur Klärung des Substituenteneinflusses auf die Reaktivität wurde die Hydrolyse von Phosphazenderivaten untersucht, deren zweite Stufe sich als intramolekulare Addition formulieren läßt: (4.6., S.52);



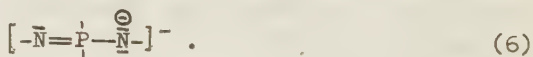
Genaueren Aufschluß über Substituenteneffekte auf die Polarität und die Bindungsstärke der P=N-Doppelbindung ergab ein Vergleich der P/N-Valenzschwingungsfrequenz an 24 meist neuen Modell-Phosphazenen; wesentlichen Einfluß üben vor allem Substituenten am Stickstoff aus. Mit IR-spektroskopischen Argumenten wird auch die Struktur der präparativ isolierten STAUDINGER-Addukte des Toluylazids (4.4., S.43)



zugunsten des Butadien-Analogen entschieden.

Weiterhin geplante Untersuchungen sollen nun zeigen, ob geeignete Substituenten die offenbar geringe Additionsneigung der P=N-Doppelbindung zu steigern vermögen. Dabei sind Analogieschlüsse zum Modell der "klassischen" C=C-Doppelbindung auch dadurch be-

grenzt, daß der Phosphor in konjugierten Systemen eine "Elektronensperre" darstellt. Die vorliegende Dissertation - von der eine erschöpfende Beantwortung des anspruchsvollen Themas nicht erwartet werden kann - endet mit einer Diskussion dieser Sperrwirkung an den neuen Anionen



2. Bindungsordnung und Bindungsenergie der P=N-Doppelbindung

2.1. $P\pi P\pi$ - und $P\pi d\pi$ -Doppelbindungen

Der Begriff der Doppelbindung¹⁾ entstand aus den klassischen Valenzvorstellungen der organischen Chemie wie der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs und erklärte zwanglos die Additionsfähigkeit und die cis/trans-Isomerie ungesättigter Verbindungen. Bei Benzol aufgetretene Formulierungsschwierigkeiten zwangen zur Annahme beweglicher Bindungselektronen und machten in vielen Fällen die Angabe ganzzahliger Bindungsordnungen unmöglich. Die wellenmechanische Behandlung der chemischen Bindung nach der Molekularbahnen(MO)-Theorie bedient sich dementsprechend der Vorstellung delokalisierter Elektronen, welche zur "fractional bond order" führt. Eine Bindung enthält allgemein dann "Doppelbindungscharakter", wenn der zentrosymmetrischen σ -Bindung eine räumlich gerichtete π -Bindung überlagert wird, welche durch eine symmetrische Anordnung der Elektronenwolke mit entgegengesetztem Vorzeichen unter und über der Bindungsebene gekennzeichnet ist. Die π -Bindung kommt zustande durch die Überlappung zweier Atombahnfunktionen geeigneter Symmetrie (z.B. p_z/p_z ; p_z/d_{yz} ; d_{yz}/d_{yz}). Je nach den benutzten Orbitalen werden so die $P\pi P\pi$ -, $P\pi d\pi$ - und die weniger wichtige $d\pi d\pi$ -Bindung erhalten²⁾.

Werden nun durch eine Doppelbindung zwei verschiedene Elemente verbunden, so läßt sich keine symmetrische Verteilung der Bindungselektronen annehmen. In der Sprache der MO-Theorie bedeutet dies, daß für die Linearkombination $\Psi = a\psi_A + b\psi_B$ die Koeffizienten $a \neq b$ werden.

¹⁾ C.A.COULSON: "Valence", Clarendon-Press Oxford 1952; L.PAULING: "Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1962; H.A.STAAB: "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1959; A.F.WELLS: "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon-Press Oxford 1962; J.D.ROBERTS: "Notes on Molecular Orbital Calculations", Benjamin Inc. New York 1962.

²⁾ D.P.CRAIG, A.MACCOLL, R.S.NYHOLM, E.ORGEL und L.E.SUTTON, J. chem.Soc.(London) 1954, 332.

Die Bindungspolarität kann als Funktion der Elektronegativität der verbundenen Atome betrachtet werden; jedoch sind Einflüsse nichtbindender Elektronen, Hybridisierung der benutzten Orbitale und Ausmaß der Überlappung zu berücksichtigen³⁾.

Zur Beschreibung der Bindungsstärke bedient sich die MO-Theorie der Überlappungsintegrale $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$, die MULLIKEN⁴⁾ für alle Kombinationen von s- und p-Bahnen und JAFFE⁵⁾ für Bindungen mit d-Bahnen berechnete. Für günstige Überlappung und damit hohe Bindungsstärke folgen aus der Theorie bestimmte Ansprüche an die Molekülgeometrie: So bedingen sich Bindungsabstand und Bindungsstärke gegenseitig; je geringer der Kernabstand, desto stärker die Überlappung vor allem der p-Bahnen, die wegen ihrer geringen Ausdehnung in Richtung senkrecht zur Orbital-Symmetrieachse eine weitgehende Annäherung der Partner voraussetzen. $p\pi p\pi$ -Bahnen finden sich daher nur bei Elementen der ersten Achterperiode mit verhältnismäßig kleinen Atomradien. Mit Elementen der zweiten Achterperiode werden statt dessen $p\pi d\pi$ -Bindungen ausgebildet, die wegen der besonderen Form der d-Orbitale auch in größerem Kernabstand günstige Überlappungen ergeben. Nach Berechnungen von CRAIG, MOCCOLL, NYHOLM, ORGEL und SUTTON²⁾ ist auch der Phosphor zur Ausbildung von $p\pi d\pi$ -Bindungen befähigt. Während aber die d-Orbitale des Phosphors normalerweise zu diffus sind, um bei einer Überlappung nennenswerte Bindungsenergien zu liefern, werden sie durch eine positive Partialladung auf dem Phosphor konzentriert. Diese Voraussetzung ist bei vierfach koordiniertem Phosphor stets gegeben, sodaß hier im Einklang mit dem Experiment hohe Bindungsordnungen zu erwarten sind.

Überlappen können nur Atombahnen günstiger Symmetrie; so müssen bei $p\pi p\pi$ -Bindungen die p-Bahnen in einer Ebene liegen (vgl. die BREDTsche Regel: Verbot einer Doppelbindung an Brückenkopf-

³⁾ B.P.DAYLEY und C.H.TOWNES, J.chem.Physics 23, 118 (1955).

⁴⁾ R.S.MULLIKEN, C.A.RIEKE, D.ORLOFF und H.ORLOFF, J.chem.Physics 17, 1248 (1949).

⁵⁾ H.H.JAFFE, J.chem.Physics 21, 258 (1953).

atomen). Bei $p\pi d\pi$ -Bindungen werden die Verhältnisse komplizierter, weil hier d-Bahnen verschiedener Symmetrie mit der Molekülgeometrie in Einklang zu bringen sind. Für den einfachsten Fall von vier gleichen, tetraedisch angeordneten Liganden (PO_4^{4-} ; SO_4^{2-} , ClO_4^- , Symmetrieklasse T_d) werden von JAFFE und ORCHIN⁶⁾ die Überlappingsbedingungen erörtert, welche eine gleichmäßige Verteilung der π -Elektronen über alle vier Bindungen ermöglichen. Für Moleküle der Symmetrie C_{3v} , wie $POCl_3$, diskutieren LUCKEN und WHITEHEAD⁷⁾ die Bindungsverhältnisse: Zwischen P und O ist jedenfalls eine Kombination der d_{xz} - und d_{yz} -Bahnen des Phosphors mit p_x - und p_y -Bahnen des Sauerstoffs möglich, während zwischen Phosphor und Chlor eine schwächere $d\pi p\pi$ -Wechselwirkung der doppelt degenerierten $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} -Bahnen mit den freien Elektronenpaaren der Chloratome angesetzt wird. Für P/N-Bindungen sind solche Berechnungen bisher nur für ringförmige Phosphornitrid-dihalogenide durchgeführt worden⁸⁻¹¹⁾. Trotz verschiedener Ausgangspunkte (verschiedene Wahl der zur Überlappung geeigneten d-Bahnen des Phosphors) kommen CRAIG und PADDOCK⁸⁻¹⁰⁾ sowie DEWAR, LUCKEN und WHITEHEAD¹¹⁾ beide zur Annahme starker $p\pi d\pi$ -Bindungen in diesem Ringsystem. Während aber CRAIG und PADDOCK für das trimere Phosphornitrid-dichlorid aromatischen Charakter fordern, schreiben DEWAR und Mitarbeiter dem Phosphor in tetraedrischer Bindungskonfiguration überhaupt keine nennenswerte Konjugationsübertragung zu ("Elektronensperre") und erklären die ungewöhnlich kurzen Bindungsabstände im Phosphornitrid-

6) H.H.JAFFE und M.ORCHIN: "Theorie and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons Inc. New York 1962.

7) E.A.C.LUCKEN und M.A.WHITEHEAD, J.chem.Soc.(London) 1961, 2459.

8) D.P.CRAIG und N.L.PADDOCK, Nature(London) 181, 1052 (1958).

9) D.P.CRAIG, J.chem.Soc.(London) 1959, 997.

10) D.P.CRAIG, J.chem.Soc.(London) 1961, 1376.

11) M.J.S.DEWAR, E.A.C.LUCKEN und M.A.WHITEHEAD, J.chem.Soc.(London) 1960, 2423.

dichlorid durch ein System von Dreizentrenbindungen. HUDSON und CLAY¹²⁾ bestätigen diese Annahme durch Messung der Hydrolysegeschwindigkeit substituierter Phosphoroxychloride $R_2P(O)Cl$, während nach KABACHNIK und Mitarbeitern¹³⁾ die Dissoziationskonstanten substituierter Phosphonsäuren $R_2P(O)OH$ einer HAMMET-Beziehung folgen. Neben einem eindeutigen induktiven Effekt der Liganden sind damit die konjugativen Wechselwirkungen zwischen R-P- und P=O-Bindung nicht vollständig gesichert.

Die Annahme starker $p\pi d\pi$ -Bindungen zwischen Phosphor und Elementen der ersten Achterperiode wird durch Messungen gestützt.

2.2. Experimentelle Bestimmung der Bindungsordnung von Phosphorverbindungen

Bindungsordnungen lassen sich allgemein aus bindungsspezifischen Größen wie Bindungsabständen, Bildungsenthalpien, Kraftkonstanten, Kern-Quadrupolmomenten oder Dipolmomenten abschätzen.

Im Gegensatz zu zahlreichen Untersuchungen über die P=O-Bindung wurde die P=N-Bindung mit wenigen Ausnahmen nur in polymeren Phosphornitrid-dihalogeniden vermessen. An zusammenfassenden Arbeiten sind zu nennen: VAN WAZER benutzt Bindungslänge und Enthalpiewerte¹⁴⁾ sowie magnetische Quadrupolmomente¹⁵⁾ als Kriterien für die Bindungsordnung in Phosphorverbindungen. Eine ausführliche Diskussion mithilfe von Dipolmomentmessungen, Bindungsabständen und Bildungsenthalpien findet sich bei PHILIPPS, HUNTER und SUTTON¹⁶⁾. Der P=O-Bindung werden so im Phosphoroxychlorid

12) R.F. HUDSON und L. CLAY, J.chem.Soc.(London) 1960, 1859.

13) M.I. KABACHNIK, T.A. MASRUKOVA, A.E. SHIPOV und T.A. MELENTYEVA, Tetrahedron 2, 10 (1960).

14) J.R. VAN WAZER, J.Amer.chem.Soc. 78, 5709 (1956).

15) J.R. VAN WAZER, C.F. CALLIS, J.N. SHOOLEREY und R.C. JONES, J.Amer.chem.Soc. 78, 6715 (1956).

16) G.M. PHILIPPS, J.S. HUNTER und L.E. SUTTON, J.chem.Soc.(London) 1945, 146.

0,2 und in der Phosphorsäure 0,5 π -Anteile pro σ -Bindung zugeschrieben. Aus der großen Zahl ähnlicher Arbeiten ¹⁷⁾ sollen im Folgenden nur solche über die P/N-Bindung berücksichtigt werden.

Werden die Kovalenzradien für Phosphor mit P- 1,10 Å und P= 1,00 Å sowie für Stickstoff mit N- 0,74 Å und N= 0,65 Å angenommen, so folgen als theoretische Bindungslängen aus der Polarisitätskorrektur ¹⁶⁾ nach SCHOMAKER und STEVENSON ¹⁸⁾ für P-N 1,76 Å, für P=N 1,57 Å und für ein "benzoides" P=N 1,62 Å. Dem stehen zwei gemessene Werte am trimeren Phosphornitrid-dichlorid gegenüber: ein durch Elektronenbeugung erhaltener von 1,65±0,3 Å ¹⁹⁾ und ein aus der Röntgenstrukturanalyse gewonnener von 1,59±0,2 Å ²⁰⁾. Der letzte Wert ist wahrscheinlicher, da BROCKWAY und BRIGHT ¹⁹⁾ die Ringwellung nicht berücksichtigen, und liegt noch unter dem bei cyclischer Konjugation zu erwartenden, was den Voraussagen von DEWAR ¹¹⁾ zu entsprechen scheint. Monomere Phosphazene wurden bisher nicht vermessen.

Kalorische Messungen ergaben folgende mittlere Bindungsenergien (vgl. Tabelle 1):

Tabelle 1: Mittlere Bindungsenergien für P/N-Bindungen

Bindung	Bindungsenergie(kcal/Mol)	Vermessene Verbindung
P-N	66,8	$P(N(CH_3)_2)_3$ 21)
P=N	72,3-72,5 74,3	$(R_2P=N)_3$ 22,23) $\begin{matrix} Cl \\ \\ (Cl-P=N-CH_3)_2 \\ \\ Cl \end{matrix}$ 24,25)
P=N	70 +) 98 +)	$\begin{matrix} H_3C \\ \\ H_2C-P=N-C_2H_5 \\ \\ H_3C \end{matrix}$ 26) $\begin{matrix} H_3C \\ \\ H_5C_6-P=N-C_2H_5 \\ \\ H_5C_6 \end{matrix}$ 26)
P=N	138±18	PN-Gas 27)

+) berechnet, vgl. S.16.

Diese Angaben lassen, wenigstens beim P-Triphenyl-N-äthyl-phosphazen $(C_6H_5)_3P=N-C_2H_5$, auf einen merklichen Doppelbindungscharakter schließen. Ein hoher π -Bindungsgrad der P=N-Bindung folgt auch aus Dipolmomentmessungen von PHILIPPS, HUNTER und SUTTON¹⁶⁾ an P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazen $(C_6H_5)_3P=N-C_6H_5$, wonach die, wenn auch stärker polare, P=N-Bindung wie die P=O-Bindung erheblichen π -Bindungsanteil besitzt.

Zum Vergleich seien die mittleren Bindungsenergien $\bar{E}(R_3P=O)$ der P=O-Bindung²⁶⁾ mitgeteilt: 139,3 kcal/Mol gemessen an Trimethylphosphin-oxid $(CH_3)_3PO$ und 128,4 kcal/Mol gemessen an Triphenylphosphin-oxid $(C_6H_5)_3PO$.

2.3. Ermittlung der P/N-Bindungsordnung aus der P/N-Valenzschwingungsfrequenz

Die Kraftkonstante f kann als Maß für die Bindungsordnung dienen. Sie ist für den Idealfall der harmonischen Schwingung definiert durch das HOOKEsche Gesetz:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (cm^{-1}) \quad (7)$$

wobei $\mu = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$ die "reduzierte Masse" der Massenpunkte M_1 und M_2 darstellt. Die Kraftkonstanten f ergeben sich aus einer vollständigen Analyse der IR-und RAMAN-Spektren^{28,29)}. In bestimm-

-
- 17) C.W.N.CUMPER und S.WALKER, Trans.Faraday Soc. 52, 193 (1956).
 18) V.SCHOMAKER und D.P.STEVENSON, J.Amer.chem.Soc. 63, 37 (1941).
 19) L.V.BROCKWAY und W.M.BRIGHT, J.Amer.chem.Soc. 65, 1551 (1943).
 20) A.WILSON und D.F.CARROLL, J.chem.Soc.(London) 1960, 2548.
 21) P.A.FOWELL und C.T.MORTIMER, J.chem.Soc.(London) 1959, 2913.
 22) A.F.BEDFORD und C.T.MORTIMER, J.chem.Soc.(London) 1960, 4649.
 23) S.B.HARTLEY, N.L.PADDOCK und H.J.SEARLE, J.chem.Soc.(London) 1961, 430.
 24) P.A.FOWELL und C.T.MORTIMER, Chem.and Ind. 1960, 444.
 25) A.C.CHAPMAN, W.S.HOLMES, N.L.PADDOCK und H.T.SEARLE, J.chem.Soc.(London) 1961, 1825.
 26) A.P.CLAYDON, P.A.FOWELL und C.T.MORTIMER, J.chem.Soc.(London) 1960, 3289.

ten Fällen, deren Voraussetzungen in 5.1. (S.57) diskutiert werden, lassen sich einzelne Banden empirisch bestimmten Bindungen zuordnen³⁰⁾ und so bindungsspezifische Kraftkonstanten gewinnen. Für die Beziehung zwischen Kraftkonstanten f und mittleren Bindungslängen r geben verschiedene Autoren empirische Formeln an: So wurde die von BADGER^{31,32)} aufgestellte Gleichung ("BADGER's Rule") von HUGGINS³³⁾ und zuletzt von HERSCHBACH³⁴⁾ verbessert:

$$r = d_{ij} + \frac{a_{ij} - d_{ij}}{f^{1/3}} \quad , \quad (8)$$

wobei r = mittlere Bindungslänge, f = Kraftkonstante und a_{ij} , d_{ij} = empirische Konstanten, die für Bindungen zwischen erster und zweiter Achterperiode $a_{ij} = 2,28$ und $d_{ij} = 0,74$ betragen. Eine umfassendere Beziehung zwischen Kraftkonstanten, Bindungsordnungen und Elektronegativitäten der verbundenen Atome schlägt GORDY³⁵⁾ vor:

$$f = a \cdot N \left(\frac{x_a \cdot x_b}{r^2} \right)^{0,75} + b \quad , \quad (9)$$

wobei f = Kraftkonstante, N = Bindungsordnung, r = Bindungslänge, x_a , x_b = Elektronegativitäten nach PAULING und a, b = Bindungskonstanten, die für "normale Bindungstypen" $a = 1,67$ und $b = 0,30$ betragen. Eine ähnlich universale Formel stellt schließlich SIEBERT³⁶⁾ auf, die GOUBEAU³⁷⁾ für Atome mit freien

27) T.L.COTTRELL: "The Strength of Chemical Bond" 2.Aufl., Butterworth Sc.Publ. London 1958, S.212.

28) G.HERZBERG: "Molecular Spectra and Molecular Structure I,II", D.Van Nostrand Comp.Inc. Princeton N.J. 1961/62.

29) J.W.LINNETT, Quart.Rev.(chem.Soc.London) 1, 73 (1947).

30) L.J.BELLAMY: "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", übersetzt von W.BRÜGEL, Steinkopf Darmstadt 1955.

31) R.M.BADGER, J.chem.Physics 2, 129 (1934).

32) R.M.BADGER, J.chem.Physics 3, 710 (1935).

33) M.L.HUGGINS, J.Amer.chem.Soc. 75, 4126 (1953).

34) D.Q.HERSCHBACH und C.W.LAURIE, J.chem.Physics 35, 458 (1961).

35) W.GORDY, J.chem.Physics 14, 305 (1946).

Elektronenpaaren verbesserte und die für Einfachbindungen die Form hat:

$$F = 7,2 \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \cdot \frac{6}{n+6} ; \quad (10)$$

mit $Z_{x(y)}$ = Ordnungszahl des Atoms X (Y), $n_{x(y)}$ = Hauptquantenzahl der Valenzelektronen der Atome X oder Y, und n = Zahl der freien Elektronenpaare an beiden Atomen X und Y (für freie Elektronenpaare an nur einem Atom ist $n = 0!$). Mithilfe der Beziehung

$$N = 0,69 \frac{f_N}{f_1} + 0,37 , \quad (11)$$

worin N die Bindungsordnung, f_N die Kraftkonstante der Mehrfachbindung und f_1 die Kraftkonstante der Einfachbindung angibt, läßt sich die Formel auch auf Mehrfachbindungen anwenden.

Die aufgeführten empirischen(!) Beziehungen ergeben für Einfachbindungen etwa übereinstimmende Werte. Für Doppelbindungen versagen jedoch die von BADGER^{31,32}, HERSCHBACH³⁴) und GORDY³⁵) vorgeschlagenen Formeln in vielen Fällen, während die von SIEBERT^{36,37}) angegebene einfache Gleichung auch bei höheren Bindungsordnungen meist zu erstaunlich gutem Werten führt. Die Formeln (8) - (10) seien hier am Beispiel der P-N-Einfach- und P=N-Doppelbindung verglichen, deren Kraftkonstanten bisher nicht bestimmt wurden.

Für die P=N-Einfachbindung ergeben die Gleichungen (8) - (10) mit $r_{P-N} = 1,76 \text{ \AA}^{(16)}$ folgende gut übereinstimmende Werte:

³⁶) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953), 275, 210 (1954), 275, 225 (1954).

³⁷) J. GOUBEAU, Angew. Chem. 69, 77 (1957).

$$\text{BADGER}^{34)}: f = \left(\frac{a_{ij} - b_{ij}}{r - d_{ij}} \right)^3 = \left(\frac{1,54}{1,02} \right)^3 = \underline{3,45}$$

$$\text{GORDY}^{35)}: f = a \left(\frac{x_a \cdot x_b}{r^2} \right)^{0,75} + b = 1,67 \left(\frac{3,0 \cdot 2,1}{1,76^2} \right)^{0,75} + 0,30 = \underline{3,44}$$

$$\text{GOUBEAU}^{37)}: f = 7,2 \left(\frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x \cdot n_y} \right) \cdot \frac{6}{n + 6} = 7,2 \frac{7 \cdot 15}{8 \cdot 27} \cdot \frac{6}{6} = \underline{3,50}$$

Zur Überprüfung der erhaltenen f-Werte berechneten wir die Schwingungsfrequenz nach der Idealgleichung (3): Für $f = 3,44$ zu $\tilde{\nu} = 780 \text{ cm}^{-1}$ und für $f = 3,50$ zu $\tilde{\nu} = 785 \text{ cm}^{-1}$. Dem stehen in befriedigender Übereinstimmung die gefundenen Werte von 715 cm^{-1} 38) und $750\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ 39) gegenüber.

Für die P=N-Doppelbindung errechnen sich mit dem Bindungsabstand $r_{\text{P=N}} = 1,57 \text{ \AA}^{16)}$ aus den Formeln (8), (9) und (11) die unterschiedlichen f-Werte:

$$\text{BADGER}^{34)}: f = \left(\frac{a_{ij} - b_{ij}}{r - d_{ij}} \right)^3 = \left(\frac{1,54}{0,83} \right)^3 = \underline{6,4}$$

$$\text{GORDY}^{35)}: f = a \left(\frac{x_a \cdot x_b}{r^2} \right)^{0,75} + b = 1,67 \cdot \left(\frac{6,3}{1,57^2} \right)^{0,75} + 0,30 = \underline{7,1}$$

$$\text{SIEBERT}^{36)}: f_N = \frac{N - 0,37}{0,69} \quad f_1 = \frac{2 - 0,37}{0,69} \quad 3,5 = \underline{8,3}.$$

Größte Wahrscheinlichkeit ist dabei dem Wert 8,3 einzuräumen, der sich den für P=O- und S=O-Bindungen berechneten Werten nähert und in vernünftiger Beziehung zur Kraftkonstante der P=N-Einfach- und P=N-Dreifachbindung steht (vgl. Tabelle 2, S.14).

38) B.HOLMSTEDT und L.LARSSON, Acta chim.Scand. 5, 1179 (1951).

39) H.A.SISLER und N.L.SMITH, J.org.Chem. 26, 611 (1961).

Tabelle 2: Vergleich berechneter Kraftkonstanten aus Spektrenanalyse, $f(\text{anal.})$, und harmonischer Schwingungsgleichung, $f(\text{harm.})$, sowie gefundenen, $\tilde{\nu}(\text{gef.})$, und errechneter, $\tilde{\nu}(\text{ber.})$, P/N-Valenzschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}).

Bindung	Molekül	$\tilde{\nu}(\text{gef.})$	$f(\text{anal.})$	$f(\text{harm.})$	$\tilde{\nu}(\text{ber.})$
$\text{P}=\text{O}^{36)}$	POCl_3	1292	9,98	10,1	
	POBr_3	1260	9,59	9,6	
$\text{S}=\text{O}^{36)}$	SOCl_2	1229	9,30	9,4	
	SO_2	1256	9,86	9,9	
$\text{P}=\text{N}$	ber.	1220-50 ⁺⁾		8,3 (7,1) (6,4)	1220 (1120) (1060)
$\text{P}=\text{O}^{28)}$	PO	1337	10,1		
$\text{P}=\text{N}^{28)}$	PN	1391	12,0		

⁺⁾ vgl. die ausführliche Diskussion der P=N-Valenzschwingungsfrequenz in 5.4 (5.62)

Die aus den Valenzschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}(\text{gef.})$ nach vollständiger Schwingungsanalyse ermittelten Kraftkonstanten $f(\text{anal.})$ werden mit den Kraftkonstanten $f(\text{harm.})$ aus der harmonischen Schwingungsgleichung (3) verglichen. Die Abweichung zwischen $f(\text{anal.})$ und $f(\text{harm.})$ sind relativ gering und rechtfertigen eine angenäherte Berechnung der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen aus den $f(\text{harm.})$ -Werten. Mit $f = 8,3$ ergibt sich so eine P=N-Valenzschwingungsfrequenz von 1220 cm^{-1} , der die folgenden Meßwerte gegenüberstehen: Im trimeren Phosphornitrid-dichlorid liegt die P=N-Valenzschwingung bei 1218 cm^{-1} ⁴⁰⁾; für monomere Phosphazene ohne Substituenten-Masseneffekte ist der Bereich $1220-1250 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. 5.4.1, 5.62). Diese Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist angesichts der zahlreichen Vereinfachungen im Lauf der Rechnung bemerkenswert und rechtfertigt nachträglich die angenommene Bindungsordnung $n = 2$ für die P=N-Doppelbindung.

⁴⁰⁾ C.W.DAASCH, J.Amer.chem.Soc. 76, 3403 (1954).

2.4. Bindungsenergie der P=N-Doppelbindung aus kalorischen Daten

Die Verwendbarkeit mittlerer Bindungsenergien (genauer Bindungsenthalpien) zur Berechnung von Molekül- und Reaktionsenergien beruht auf dem Additivitätspostulat und der Annahme, daß die Bindungsenergien zwischen gleichen Atomen auch in verschiedenen Verbindungen ungefähr gleich seien^{1,27,41}). Das trifft aber häufig nicht zu. Bei Beachtung der Verfahrensgrenzen und ausschließlichen Vergleich ähnlicher Bindungstypen haben derartige Rechnungen jedoch erheblichen qualitativen Wert. Mit diesen Einschränkungen soll in 2.5.(S.17) eine thermochemische Abschätzung der Additionsmöglichkeiten an eine P=N-Doppelbindung versucht werden. Tabelle 3 enthält die verwendeten Standard-Bildungsenergien H_B^a (kcal/Mol) und die mittleren Bindungsenergien $\bar{E}$ (kcal/Mol) nach PAULING¹⁾; weitere Werte wurden anhand der zitierten Arbeiten berechnet. Für die Sublimationsenergie von Graphit verwendeten wir mit PAULING den Wert $L_C = 171,70$, für die Dissoziationsenergie des Stickstoffs $D_{N_2} = 226,0$. Die Einheit ist stets kcal/Mol; sie wird der Übersichtlichkeit halber meist weggelassen.

Tabelle 3: Verwendete Standard-Bildungsenergien H_B^a atomarer Gase (Atomisierungsenergien) sowie Mittlere Bindungsenergien $\bar{E}$ (jeweils in kcal/Mol).

Atom	H	C	N	O	P	Cl
H_B^a	52,09	171,70	113,0	59,16	75,18	29,01
Bindung		C-H	N-H	O-H		Cl-H
$\bar{E}$		98,8	110,6	93,4		103,2

Leider sind die thermochemischen Angaben für Phosphorverbindungen in der Literatur noch recht lückenhaft. In jedem Fall war daher eine sorgfältige Abwägung erforderlich, wie weit die ab-

⁴¹⁾ C.T.MORTIMER "Reaction Heats and Bond Strengths", Pergamon Press Oxford 1962.

geleiteten Bindungsenergien auf die verschiedenen Moleküle übertragbar sind.

Die Bindungsenergie der P=N-Doppelbindung schätzten wir nach dem üblichen Verfahren ab. CLAYDON, FOWELL und MORTIMER²⁶⁾ erhielten aus Hydrolysewärmern von P-Trimethyl-N-äthyl-phosphazen $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ für die Bildungsenergie aus den Elementen unter Standardbedingungen $\Delta H_B^0(\text{g}) = -21,9$. Dieser Wert ergibt mit den Atomisierungsenergien H_B^a (Tabelle 3) für die Summe der Bindungsenergien $\Sigma \bar{E} = 1798$. Für die Molekülbruchstücke Trimethylphosphin $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und Monoäthyl-Stickstoff $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}$ (aus $\text{H}_5\text{C}_2-\text{NH}_2$ abzüglich $2 \bar{E}(\text{N}-\text{H})$) folgt analog $\bar{E}(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = 1082$ ($\Delta H_B^0(\text{g}) = -23,2$ ²⁷⁾) und $\bar{E}(\text{H}_5\text{C}_2\text{N}) = 646$ ($\Delta H_B^0(\text{g}) = -11,6$ ⁴²⁾, $\bar{E}(\text{N}-\text{H}) = 110,6$). Differenzbildung ($1798 - (1082 + 646) = 70$) führt zur Bindungsenergie für die P=N-Bindung $\bar{E}(\text{P}=\text{N})$. Alle Zahlenwerte sind in Tabelle 4 nochmals zusammengestellt:

Tabelle 4: Zahlenwerte zur Berechnung der P=N-Bindungsenergie in P-Trimethyl- und P-Triphenyl-N-äthyl-phosphazen.

Verbindung	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$
$\Delta H_B^0(\text{g})$ ²⁶⁾	-22	+45
$\Delta H_B^a(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NP})$	<u>1776</u>	<u>4664</u>
$\Sigma \bar{E}$	1798	4619
$\Delta H_B^0(\text{PR}_3, \text{g})$ ²⁶⁾	-23	+72
$\Sigma H_B^a(\text{PR}_3)$	<u>1059</u>	<u>3947</u>
$\Sigma \bar{E}$	1082	3875
$\Delta H_B^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{g})$ ⁴²⁾	-12	-12
$\Sigma H_B^a(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})$	<u>634</u>	<u>634</u>
$\Sigma \bar{E}$	646	646
$\bar{E}(\text{P}=\text{N})$	70	98

42) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Circular of the National Bureau of Standards 500, Washington D.C. 1952

Die P/N-Bindungsenergie peralkylierter Phosphazene $R_3P=NR$ ist demnach erstaunlich gering und übersteigt kaum die Bindungsenergie der P-N-Einfachbindung in Tris-dimethylaminophosphin $P(N(CH_3)_2)_3$ ($\bar{E}(P-N) = 67 \text{ kcal/Mol}^{21)}$). Ähnlich liegt die P/N-Bindungsenergie im trimeren und tetrameren Phosphornitrid-dichlorid, für die HARTLEY, PADDOCK und SEARLE²³⁾ $\bar{E}(P-N) = 72,3$ sowie 72,5 fanden. Elektronegativere Reste am Phosphor erhöhen die Bindungsordnung beträchtlich: für ein P-Triaryl-N-alkyl-phosphazen $Ar_3P=N-R$ (Tabelle 4) errechnet sich bereits eine Bindungsenergie $\bar{E}(P=N) = 98$. Angeführt sei zum Vergleich die P=O-Bindungsenergie, die mit $\bar{E}(P=O) = 120 - 160$ je nach Substituenten⁴¹⁾ bereits im Bereich "normaler" Doppelbindungen liegt (C=C 145, C=N 138, C=O 164, N=N 100)¹⁾.

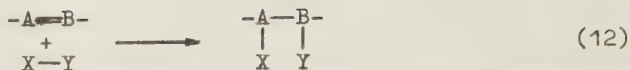
Die Ergebnisse der Bindungsenergie-abschätzungen stehen damit einerseits im Einklang mit den für die Bindungsordnung $N = 2$ berechneten Valenzschwingungsfrequenzen für P-Triaryl-phosphazene und entsprechen andererseits im Fall der peralkylierten Phosphazene der enormen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen. In diesem Zusammenhang erscheint es als besonders bedauerlich, daß das P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazen $(C_6H_5)_3P=N-C_6H_5$ bisher nicht kalorimetrisch vermessen wurde, weil hier eine wesentliche Bindungsverstärkung und damit erhöhte P/N-Bindungsordnung zu erwarten ist. Es muß hier auf die Diskussion der Spektren (5., S. 57) und auf weiterhin geplante Untersuchungen verwiesen werden.

2.5. Folgerungen für die Reaktivität der P=N-Doppelbindung

2.5.1. Energetische Abschätzung von Additionsmöglichkeiten an Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl vier

Im Folgenden wird eine Abschätzung von Energiebilanzen bei der Addition an P=N-Doppelbindungen unter Benutzung mittlerer Bindungsenergien versucht. Eine Addition ist - unter Beachtung reaktionskinetischer Daten - dann zu erwarten, wenn die Summe der Bindungsenergien $\Sigma \bar{E}$ der gelösten Bindungen kleiner ist als die der neu geknüpften ($\Sigma \bar{E}$ negativ).

Für die Reaktion

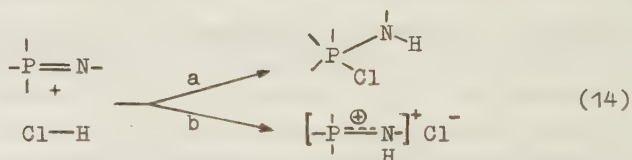


muß daher die Bedingung gelten

$$\bar{E}(\text{A=B}) + \bar{E}(\text{X-Y}) < \bar{E}(\text{A-B}) + \bar{E}(\text{A-X}) + \bar{E}(\text{A-Y}) . \quad (13)$$

Die so erhaltene Auskunft ist in dem Maße ungenau, wie es die verwendeten Bindungsenergien sind.

1) Betrachtet werde zunächst die Addition von Chlorwasserstoff an die P=N-Doppelbindung, für die zwei Reaktionswege offenstehen:



entweder Addition unter Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor (a) oder Bildung des Phosphazenumchlorids (b). Dazu ergibt der Vergleich gelöster und geknüpfter Bindungen nach Bedingung (13) für P-Triaryl-N-Alkyl-phosphazene (vgl. 2.4., S.15) folgende Energiebilanzen:

$$\begin{aligned} (a) \quad [\bar{E}(\text{P=N}) + \bar{E}(\text{H-Cl}) + E_p] - [\bar{E}(\text{P-N}) + \bar{E}(\text{P-Cl}) + \bar{E}(\text{N-H})] = \\ [98 + 103 + 86] - [67 + 80 + 93] = \\ 287 - 240 = \underline{47} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} (b) \quad [\bar{E}(\text{P=N}) + \bar{E}(\text{H-Cl})] - [\bar{E}(\text{P-N}) + \bar{E}(\text{P}^+\text{Cl}^-) + \bar{E}(\text{N-H})] = \\ [98 + 103] - [67 + 43 + 93] = \\ 201 - 203 = \underline{-2} \end{aligned} \quad (16)$$

Bei dieser Rechnung fanden folgende Werte Verwendung:

Für die Bindungsenergie der P-N-Einfachbindung 67, gemessen an Tris-dimethylamino-phosphin $P(N(CH_3)_2)_3$ ²¹⁾.

Die $sp^3 \rightarrow sp^3d$ -Promovierungsenergie des Phosphors E_p ergibt sich angenähert aus der folgenden Überlegung: Bei fünffach koordiniertem Phosphor ist die Standardbildungsenergie nur für Phosphorpentachlorid PCl_5 bekannt $\Delta H_B^0(PCl_5, g) = -95,35$ ⁴²⁾. Für die P-Cl-Bindung in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ berechnen FOWELL und MORTIMER²²⁾ $\bar{E}(P-Cl) = 80,3$. Ohne Änderung des Hybridisierungszustandes wäre also für PCl_5 zu erwarten $5 \cdot 80,3 = 402$. Mit den Atomisierungsenergien H_B^a (Tabelle 3, S.15) ergibt sich dagegen als Summe der Bindungsenergien $\Sigma \bar{E}(PCl_5) = \Delta H_B^0(PCl_5, g) + H_B^a(Cl_5P) = 316$. Die Differenz von 86 kcal/Mol wird demnach für den Übergang des Phosphors von der sp^3 - in die sp^3d -Konfiguration benötigt.

Die Bindungsenergie der ionischen P^+Cl^- -Bindung ergibt sich beim Vergleich von Phosphin PH_3 mit $\Delta H_B^0(g) = +2,21$ ⁴³⁾ und Phosphoniumchlorid PH_4Cl mit $\Delta H_B^0(g) = -36,2$ ⁴³⁾. Dabei wird die Festigkeit der P-H-Bindung für beide Verbindungen als gleich angenommen wegen der gleichen Bindungsabstände P-H in $PH_3 = 1,4166 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und in $PH_4Br = 1,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ⁴⁴⁾. Dann folgt mit den Atomisierungsenergien (Tabelle 3) $\Sigma \bar{E}(PH_3) = 229$ für $\bar{E}(P-H) = 76$ und für $\bar{E}(P^+Cl^-) = \Sigma \bar{E}(PH_4Cl) - 4\bar{E}(P-H) = 349 - 306 = 43$.

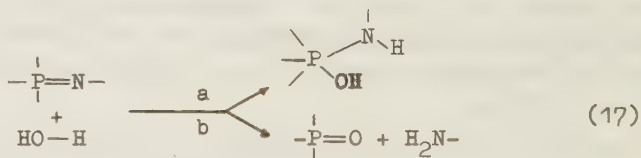
Reaktion (a) (Gleichung 15) bringt also keinen Energiegewinn, sondern erfordert sogar etwa 50 kcal/Mol Energieaufwand. Wichtiger als diese Absolutwerte, deren Fehler auf ± 10 kcal/Mol geschätzt wird, ist jedoch der Vergleich mit dem Energiewert von -2 aus Reaktion (b), da die meisten Fehler hierbei gleichsinnig eingehen. Reaktion (b) (Gleichung 16) ist damit um etwa

43) LANDOLT-BÖRNSTEIN: "Zahlenwerte und Funktionen" 6.Aufl., Band II/4, Springer Verlag Heidelberg 1961.

44) "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions" The Chemical Society London, Spec.Publ.No.11, 1958.

50 kcal/Mol günstiger als Reaktion (a) und wird daher als Reaktionsweg stets bevorzugt. Für P-Trialkyl-N-alkyl-phosphazene (vgl. 2.4., S.15) werden mit $\bar{E}(P=N) = 70$ die Werte (a) = 19 und (b) = -30 sowie (a) - (b) = -49 erhalten. Die Basizität der N-Alkyl- und N-Aryl-Phosphazene, welche zur Bildung von Phosphoniumsalzen (b) führt, ist von LEMOULT⁴⁵⁾, STAUDINGER^{46,47)} oder APPEL⁴⁸⁾ ausführlich untersucht worden.

2) Die Reaktion der P-N-Doppelbindung mit Wasser soll mit den Reaktionswegen (a): Addition unter Erhöhung der Koordinationszahl und (b): Hydrolytische Spaltung der P=N-Bindung als zweites Beispiel untersucht werden:



Grundsätzlich wäre auch noch die Bildung einer Phosphazenumstruktur (R_3P^+NHR')OH⁻ zu diskutieren. Mangels thermochemischer Daten erwiesen sich hier aber derart grobe Abschätzungen als nötig, daß der Aussagewert gering bleibt. Derartige Verbindungen sind im Übrigen unbekannt.

Für die Reaktionswege (17 a) und (17b) gelten für P-Triarylphosphazene die folgenden Energiebilanzen nach Bedingung (13):

$$\begin{array}{lcl}
 \text{(a)} & [\bar{E}(P=N) + \bar{E}(O-H) + E_p] - [\bar{E}(P-N) + \bar{E}(P-O) + \bar{E}(N-H)] = & \\
 & [98 + 111 + 86] - [67 + 93 + 93] = & (18) \\
 & 295 - 253 = \underline{42}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{(b)} & [E(P=N) + 2E(O-H)] - [E(P=O) + 2E(N-H)] = & \\
 & [98 + 2 \cdot 111] - [128 + 2 \cdot 93] = & \\
 & 320 - 314 = \underline{6}
 \end{array}$$

⁴⁵⁾ R. LEMOULT, C.R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 136, 1666 (1903).

⁴⁶⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta II, 635 (1919).

⁴⁷⁾ H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta IV, 861 (1921).

Für P-Trialkyl-N-alkyl-phosphazene (vgl. 2.4.S.15) werden mit $\bar{E}(\text{P}=\text{N}) = 70$ die Energiebeträge (a) = 14 und (b) = -35 gewonnen. Bei der Rechnung fanden folgende Werte Verwendung:

Der Wert für die P-O-Einfachbindung ergibt sich aus den Standardbildungswärmen für Triäthylphosphit $\Delta H_B^0((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}, \text{g}) = -194,1^{50)}$ ($\Sigma \bar{E} = 2258$) und Äthanol $\Delta H_B^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -56,23^{43)}$ ($\Sigma \bar{E} = 771$) mit $\bar{E}(\text{O}-\text{H}) = 111$ zu $\bar{E}(\text{P}-\text{O}) = 93$. Dabei ist die Bindungsstärke der P-OH- und P-OR-Gruppen als etwa gleich angenommen, was durch die Gleichheit der Bindungsabstände ($d_{\text{P}-\text{OH}} = 1,57 \text{ \AA}$ aus H_3PO_4 und $d_{\text{P}-\text{OR}} = 1,56 \text{ \AA}$ aus HO-PO(OR)_2) belegt wird (nach WELLS¹). Die Übertragung der P-O-Einfachbindungsenergie auf Phosphor der Koordinationszahl fünf bei Verwendung der für P-Cl abgeleiteten Promovierungsenergie ist nach CRAIG und ZAULI⁵¹⁾ in erster Näherung erlaubt: Sauerstoff ist kleiner als Chlor, hat aber eine kleinere Kernladungszahl. Da beide Effekte bei der Bildung von σ -Bindungen entgegengesetzt wirken, darf man insgesamt für die P-O-Bindung in der sp^3d -Konfiguration eine ähnliche Bindungsaufweitung erwarten wie bei einer P-Cl-Bindung. (Vgl.S.19).

Die P=O-Bindungsstärke hängt von den Substituenten ab. Man erhält aus Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin in üblicher Weise mit den Standardbildungswärmen $\Delta H_B^0((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}, \text{g}) = +3,5^{52)}$ ($\Sigma \bar{E} = 4003$) und $\Delta H_B^0((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, \text{g}) = +72,4^{52)}$ ($\Sigma \bar{E} = 3875$) für $\bar{E}(\text{P}=\text{O}) = 128$. Für alkylierte Phosphine und Phosphinoxide gilt analog mit $\Delta H_B^0((\text{CH}_3)_3\text{PO}, \text{g}) = -103^{26)}$ ($\Sigma \bar{E} = 1221$) und $\Delta H_B^0((\text{CH}_3)_3\text{P}, \text{g}) = -23,2^{26)}$ ($\Sigma \bar{E} = 1082$) für $\bar{E}(\text{P}=\text{O}) = 139$. Weitere Substituenteneinflüsse auf P=O- und P=N-Bindungsstärke werden von CLAYDON, FOWELL und MORTIMER²⁶⁾ angegeben.

48) R. APPEL und F. VOGT, Chem. Ber. 95, 2225 (1962).

49) F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. (London) 1937, 527.

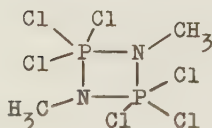
50) C. L. CHERNIK, H. A. SKINNER und C. T. MORTIMER, J. chem. Soc. (London) 1955, 3936.

51) D. P. CRAIG und C. ZAULI, J. chem. Physics 37, 614 (1962).

52) A. F. BEDFORD und C. T. MORTIMER, J. chem. Soc. (London) 1960, 1622.

Die Hydrolyse (Gleichung 17 b) ist damit - wie im Falle der Chlorwasserstoffaddition die Phosphoniumsalzbildung (Gleichung 14 b) - vor einer Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor (Gleichung 17a) energetisch bevorzugt; die Differenzen (a) - (b) betragen für P-Triaryl-phosphazene 36 und für die P-Trialkyl-phosphazene 49 kcal/Mol. Bei Phosphazenen mit weniger basischen Amin-Komponenten ist der aus Ammoniak abgeleitete Wert für die N-N-Bindung $\bar{E}(N-H)$ durch einen kleineren zu ersetzen, was für die Reaktionen (a) und (b) die Energiebilanz zugunsten der Ausgangsmoleküle verändert. So sind die N-Phenyl- und N-Tosyl-phosphazene gegen Hydrolyse weitgehend beständig.

Die vorstehenden Abschätzungen, welche noch durch eine Berechnung von Reaktionstypen wie Halogen-Anlagerung oder DIELS-ALDER-Synthese zu ergänzen wären, ergeben somit: Additionsreaktionen an Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl vier sind wegen der aufzubringenden $sp^3 \rightarrow sp^3$ -Promotionsenergie vor Ausweichreaktionen zumeist benachteiligt. Eine einzige bekannte Ausnahme kann im P-Trichlor-N-Methyl-phosphazene gesehen werden, das nach Molekulargewichtsbestimmungen dimer vorliegt, in Lösung den elektrischen Strom nicht leitet und nach IR-Analyse einen zentrosymmetrischen Aufbau besitzt (C_{2v} ?)²⁵⁾. Offenbar bedingt

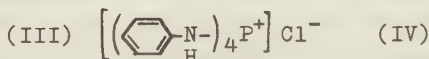
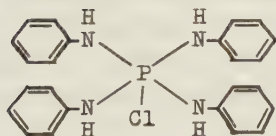
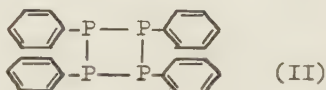
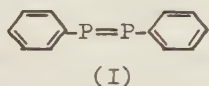


die Ringstruktur, verbunden mit elektronegativen Liganden am Phosphor, eine besondere Stabilisierung: Die Bindungsenergie $\bar{E}(P-N) = 74,3$ ²⁴⁾ ist der im Phosphornitrid-dichlorid $\bar{E}(P-N) = 72,4$ ^{22,23)} vergleichbar.

2.5.2. Koordinationszahl und Hybridisierungszustand in Phosphor-Verbindungen

Additionsreaktionen führen stets zur Erhöhung der Koordinationszahl und damit zu einer Änderung des Hybridisierungszustandes der beiden Mehrfachbindungs-Partner. Beim Stickstoff hat die Erhöhung der Koordinationszahl offenbar keinen merklichen Einfluß auf die Liganden-Bindungsstärke, da die Bindungsabstände

für gleiche Liganden innerhalb der Fehlergrenze gleich bleiben. (Tabelle 5, S.25). Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Phosphor, der in seinen Verbindungen offenbar bestimmte Koordinationszahlen, d.h. Hybridisierungszustände bevorzugt: Die Oxydationsstufe +3 ist mit der Koordinationszahl drei p^3 -konfiguriert, unter Umständen - wie bei Phosphortrifluorid PF_3 - mit sp^3 -Anteilen. In Phosphoniumsalzen und der überwältigenden Mehrheit der Verbindungen des fünfwertigen Phosphors findet sich die Koordinationszahl vier mit sp^3 -Hybridisierung. Nur in wenigen Verbindungen, insbesondere im Phosphorpentafluorid PF_5 , gasförmigem Phosphorpentachlorid PCl_5 und Pentaphenylphosphor $P(C_6H_5)_5$ liegt die Koordinationszahl fünf mit sp^3d -Konfiguration vor⁵³⁾, und schließlich im Hexafluoro- und Hexachloro-phosphat-Anion, $(PF_6)^-$ und $(PCl_6)^-$, die Koordinationszahl sechs mit sp^3d^2 -Konfiguration⁵³⁾. Viele ungewöhnliche Koordinationszahlen aus Strukturvorschlägen namentlich des vergangenen Jahrhunderts sind heute auszuschließen: So liegt "Phosphenbenzol" (I)⁵⁴⁾ dimer als Vierring (II)⁵⁵⁾ vor und "Phosphorpen-taphenoxyl" $(P(OC_6H_5)_5)^{56)}$ hat wie die von GILPIN⁵⁸⁾ beschriebene Verbindung (III) mit fünffach koordiniertem Phosphor in Wirklichkeit Phosphonium-Struktur (IV)^{45,57)}:



⁵³⁾ R.VAN WAZER, "Phosphorus and its Compounds, Vol.I", Interscience Publishers Inc. New York 1958.

⁵⁴⁾ H.KÖHLER und A.MICHAELIS, Ber,dtsch.chem.Ges. 10, 807 (1870).

⁵⁵⁾ W.KUCHEN und H.BUCHWALD, Chem.Ber. 91, 2296 (1958).

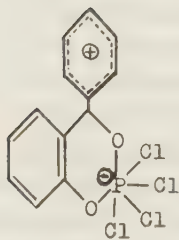
Dagegen beweisen sorgfältige Abbaureaktionen und physikalische Messungen die ungewöhnlichen Phosphor-Koordinationszahlen der 1961 dargestellten Verbindungen (V) - (VIII):

K = 6

K = 5

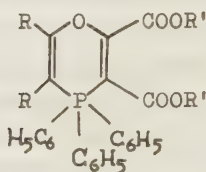
K = 2

K = 1



(V)

PINKUS, MA und
CUSTARD⁵⁹⁾



(VI)

HENDRICKSON⁶⁰⁾



(VII)

BURG und
MAHLER⁶¹⁾



(VIII)

GIER⁶²⁾

Gegenüber den unbeständigen Verbindungen (VII) und (VIII) wird in (V) und (VI) die ungewöhnliche Koordinationszahl durch die kleinen Liganden mit hoher Kernladungszahl stabilisiert⁵¹⁾

Trotz der Vielfalt möglicher Koordinationszahlen des Phosphors in seinen Verbindungen ist nach den Liganden-Bindungsabständen (Tabelle 5, S.25) die sp^3 -Konfiguration der Oxydationsstufe +5 energetisch bevorzugt: Die Bindungsabstände durchlaufen bei der sp^3 -Hybridisierung ein Minimum, entsprechend größerer mittlerer Bindungsenergie. Diesen Effekt gilt es nicht nur bei thermoche-

⁵⁶⁾ L. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann.Chem. 457, 71 (1927).

⁵⁷⁾ G.M. KOSOLAPOFF: "Organophosphorus Compounds" John Wiley & Sons Inc. New York 1950.

⁵⁸⁾ J.E. GILPIN, Amer.chem.J. 19, 352 (1897).

⁵⁹⁾ A.G. PINKUS, S.Y. MA und H.C. CUSTARD jr., J.Amer.chem.Soc. 83, 3917 (1961).

mischen Rechnungen zu berücksichtigen; die Bevorzugung der Koordinationszahl vier in Phosphor(V)-Verbindungen ist auch für die Reaktivität der P=N-Doppelbindung ein bestimmender Faktor.

Tabelle 5: Abhängigkeit des Liganden-Bindungsabstandes vom Hybridisierungszustand bei Stickstoff- und Phosphorverbindungen (nach WELLS)¹⁾.

Molekül	Hybrid	Bindung	Abstand(Å)
$N(CH_3)_3$	sp^3	N-C	1,47
$H_3C-N=N-CH_3$	sp^2	N-C	1,47
$H_3C-N-N-N$	sp^2	N-C	1,47
PF_3	p^3	P-F	1,535
POF_3	sp^3	P-F	1,52
PF_5	sp^3d	F-F	1,57
PCl_3	p^3	P-Cl	2,043
$POCl_3$	sp^3	P-Cl	1,995
PCl_5	sp^3d	P-Cl äqu.	2,04
		P-Cl pol.	2,19

2.6. Zusammenfassung der Aussagen über die P=N-Doppelbindung

Nach einer Einführung über $p\pi-d\pi$ -Doppelbindungen (2.1., S.5) und deren Bindungsordnungen in Phosphorverbindungen (2.2., S.8) wird mit der empirischen Formel von SIEBERT und GOUBEAU die Kraftkonstante der P=N-Doppelbindung näherungsweise zu $8,3 \cdot 10^5$ dyn/cm errechnet (2.3., S.10). Mit diesem Wert ergibt sich die Frequenz der P=N-Valenzschwingung zu etwa 1220 cm^{-1} (S.14) in guter Übereinstimmung mit zugeordneten Banden im Bereich

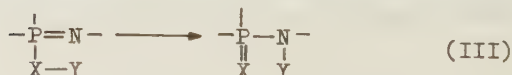
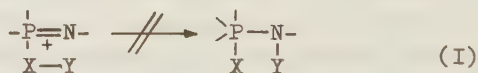
⁶⁰⁾ J.B.HENDRICKSON, J.Amer.chem.Soc. 83, 2018 (1961).

⁶¹⁾ A.B.BURG und W.MAHLER, J.Amer.chem.Soc. 83, 2388 (1961).

⁶²⁾ T.E.GIER, J.Amer.chem.Soc. 83, 1769 (1961).

1220 - 1250 cm^{-1} (vgl. 5.4., S. 62). Die hierbei vorausgesetzte Bindungsordnung $N = 2$ wird weiterhin bestätigt durch die Ermittlung der mittleren $P=N$ -Bindungsenergie $\bar{E}(P=N) = 98 \text{ kcal/Mol}$ in P-Triaryl-N-alkyl-phosphazenen (2.4., S. 15). Dagegen liegt die $P=N$ -Bindungsenergie von P-Trialkyl-N-alkyl-phosphazenen mit $\bar{E}(P=N) = 70 \text{ kcal/Mol}$ (S. 16) nicht mehr im Doppelbindungsbereich und gibt einen ersten Fingerzeig auf die erheblichen Substituenteneinflüsse an der $P=N$ -Doppelbindung, die in 5.4.2. (S. 68) noch weiter diskutiert werden. Mit der in einfacher Weise zu 86 kcal/Mol abgeschätzten $sp^3 \rightarrow sp^3d$ -Promovierungsenergie in Phosphorverbindungen (S. 19) lassen sich schließlich Reaktionsenergien für verschiedene Additionsmöglichkeiten an die $P=N$ -Doppelbindung ermitteln: Die Erhöhung der Koordinationszahl von vier in Phosphorverbindungen (sp^3 -Hybridisierung) auf fünf (sp^3d -Hybridisierung) ist in den untersuchten Beispielen gegenüber Ausweichreaktionen unter Erhaltung der Konfiguration am Phosphor um 30 bis 50 kcal/Mol energetisch benachteiligt (2.5.1. S. 17). Ein Kapitel über Koordinationszahlen und Hybridisierungszustände (2.5.2., S. 22) rundet schließlich das Bild:

Danach besitzt die $P=N$ -Bindung in Phosphazenen eine Bindungsordnung >1 ; die Annahme einer polaren Struktur läßt verschiedenartige Substituenteneinflüsse am Phosphor und Stickstoff verstehen. Energetisch begünstigt ist die Koordinationszahl vier und Additionsreaktionen an die $P=N$ -Doppelbindung sind bei $sp^3 \rightarrow sp^3d$ -Konfigurationswechsel (Gleichung 20/I) nicht zu erwarten, wohl dagegen an Phosphazene der Koordinationszahl drei (20/II) oder intramolekular an Phosphazene der Koordinationszahl 4 - durch Umlagerung (20/III) oder durch Ringschluß (20/IV).



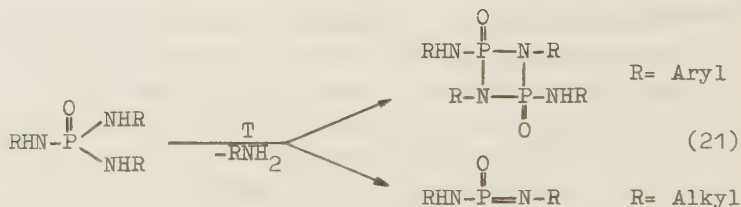


Der Übergang von p^3 -hybridisierten Phosphazenen der Koordinationszahl drei am Phosphor in solche der günstigen sp^3 -Konfiguration mit vierfach koordiniertem Phosphor erschien besonders vorteilhaft, weshalb die vorliegende Arbeit mit Versuchen zu ihrer Gewinnung begann.

3. Gibt es Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl drei?

3.1. Arbeiten von MICHAELIS und von CAVEN

Bei der Thermolyse von Phosphoroxotriaryl- und -trialkylamiden erhielt MICHAELIS⁶³⁻⁶⁵⁾ Verbindungen, die er als "Phosphazole" bezeichnete und teils als Ringe, teils mit P=N-Doppelbindung formulierte:



Das einfache Formelgewicht der alkyl-substituierten "Phosphazole" wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen belegt. CAVEN⁶⁶⁾ erhielt unter den milderen Bedingungen der Chlorwasserstoffabspaltung aus Di-arylamino-phosphoroxodichloriden auch monomere arylssubstituierte "Phosphazole":



Wegen der Unlöslichkeit der entstehenden Verbindungen konnte CAVEN seine Strukturvorschläge nur mit Analogieschlüssen zu den Verbindungen von MICHAELIS untermauern.

Für die arylsubstituierten Verbindungen wurde die dimere Formel und die von MICHAELIS vorgeschlagene Vierringstruktur

⁶³⁾ A. MICHAELIS und E. SILBERSTEIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 716 (1896)

⁶⁴⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann.Chem. 326, 129 (1903).

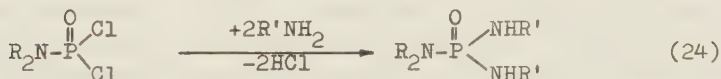
⁶⁵⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann.Chem. 407, 290 (1915).

⁶⁶⁾ R.M. CAVEN, J.chem.Soc.(London) 1903, 1045.

bestätigt⁶⁷⁾, dagegen waren die alkylsubstituierten, monomeren "Phosphazole" niemals Gegenstand weiterer Untersuchungen - vielleicht deshalb, weil ihre Gewinnung nach langwieriger Aufarbeitung nur in mäßigen Ausbeuten gelingt. Da Phosphazene mit der Koordinationszahl drei sich nach 2.6. (S.25) für Additionsreaktionen besonders gut eignen sollten, unterzogen wir uns der Nachprüfung der Literaturangaben.

3.2. Darstellung von P-Alkylamino-N-alkyl-oxyphosphazenen.

Die von MICHAELIS⁶³⁻⁶⁵⁾ oder von CAVEN⁶⁶⁾ beschriebenen Oxyphosphazene (S.28) enthalten eine N-H-Funktion im Molekül, von der bei den geplanten Additionsreaktionen unerwünschte Nebenreaktionen zu erwarten waren. Deshalb versuchten wir die unbekannten peralkylierten Oxyphosphazene zu erhalten, und zwar über folgende Stufen:



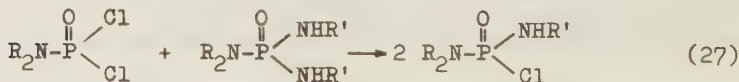
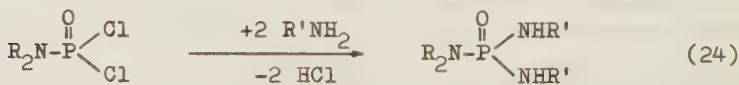
Die thermische Zersetzung der nach Gleichung (23) und (24) gewonnenen Phosphoroxo-triamide $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{PO}(\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$ (I/2, Versuch 1), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{PO}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$ (II/2, Versuch 2) und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{PO}(\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$ (III/2, Versuch 3) verlief jedoch nicht nach Gleichung (25), sondern führte stets zur Abspaltung des sekundären Amins:



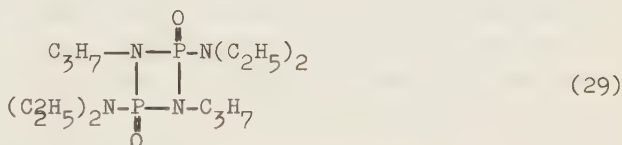
⁶⁷⁾ A.C.BUCK und H.P.LANKELMA, J.Amer.chem.Soc. 70, 2398 (1948).

Die thermische Zersetzung erweist sich also als ungeeigneter Weg zu peralkylierten Phosphazenen. Immerhin mußten auf diese Weise Verbindungen des von MICHAELIS beschriebenen Typs RHN-P(O)=N-R entstanden sein. Untersucht wurde das Zersetzungsprodukt von N'-Diäthyl-N'',N'''-di(isopropyl)-phosphoroxotriamid (I/2). Aus dem teerartigen Pyrolyserückstand ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol in 30%iger Ausbeute P-Isopropylamino-N-isopropyl-oxyphosphazen (I/3), $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{HN-P(O)=N-C}_3\text{H}_7$, $\text{Fp} = 270^\circ\text{C}$, isolieren (Versuch 1). Die ebullioskopisch wie kryoskopisch durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen (3.3., S.31) ergaben jedoch entgegen den Angaben von MICHAELIS das doppelte Formelgewicht.

Es wäre in der Tat verwunderlich, wenn eine vermutlich zur Polymerisation neigende Verbindung unter den extremen Bedingungen einer 300° -Thermolyse monomer bliebe. Das peralkylierte P-Diäthylamino-N-isopropyl-oxyphosphazen wurde daher in Anlehnung an die von CAVEN⁶⁶⁾ angegebenen mildereren Bedingungen in 8,5%iger Gesamtausbeute über die Stufen (23), (24), (27) und (28) synthetisiert: Ausgehend von Phosphoroxotrichlorid erfolgte zunächst Umsatz mit dem sekundären (23), dann mit dem primären Amin (24). Nach Konproportionierung von Dichlorid und Triamid (27) ließ sich in homogener Phase Chlorwasserstoff abspalten (28):



Die erstmalig dargestellten Dialkyl-monoalkylamino-Phosphoroxychloride (Gleichung 27) sind zersetzliche, unter HCl-Abspaltung polymerisierende Öle: $((C_2H_5)_2N-P(O)Cl-NH(n-C_3H_7))$ IV/1, Versuch 4 und $(C_2H_5)_2N-P(O)Cl-NH(i-C_3H_7)$ V/1, Versuch 5). Das Reaktionsgemisch der Gleichung 27 ergibt auch ohne Isolierung des Amidchlorides bei Zugabe von Triäthylamin das peralkylierte P-Dialkylamino-N-isopropyl-oxyphosphazene $(C_2H_5)_2N-P(O)=NC_3H_7$ vom Fp $91-92^\circ C$ (V/2, Versuch 5). Molekulargewichtsbestimmungen nach verschiedenen Methoden (3.3.) ergaben wie bei den von MICHAELIS beschriebenen Oxyphosphazenen eindeutig doppeltes Formelgewicht und legen auch hier die Vierringstruktur nahe.



Die Darstellung anderer, etwa der von CAVEN angeführten arylsubstituierten Phosphazene erschien danach nicht mehr sinnvoll.

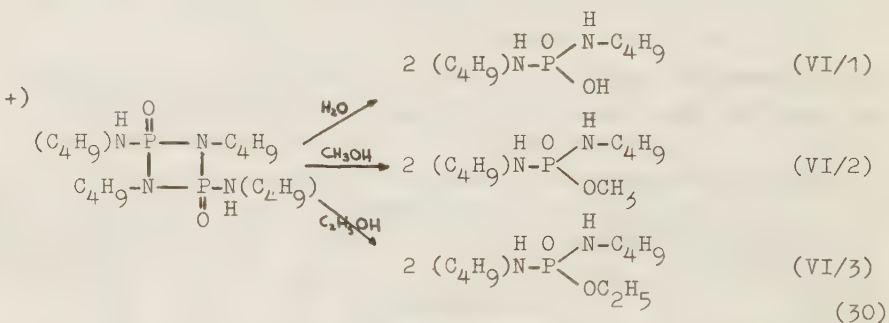
Tabelle 6: Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an P-Alkylamino-N-alkyl-oxyphosphazenen

Verbindung	Methode	MG (gef.)	MG (ber.)
$\begin{array}{c} H_3C \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \\ H-C-N-P-N-C-H \\ \quad \quad \\ H_3C \quad \quad CH_3 \end{array} \quad 2$ (I/3, <u>Versuch 1</u>)	ebullioskopisch, Chloroform	325 324,5	
	kryoskopisch, Eisessig	268 277	324,36
$\begin{array}{c} H_5C_2 \quad \quad O \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \parallel \quad \quad \\ H_5C_2-N-P-N-C-H \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad CH_3 \end{array} \quad 2$ (V/2, <u>Versuch 5</u>)	ebullioskopisch, Benzol	328	
	kryoskopisch, Benzol	344,5	
	kryoskopisch, Eisessig	349,5	352,40

3.3. Molekulargewichtsbestimmungen an P-Alkylamino-N-alkyl-oxyphosphazenen

Die nach 3.2. gewonnenen Oxyphosphazene sind entgegen der Annahme von MICHAELIS⁶³⁻⁶⁵⁾ dimer, wie Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen sicherstellen. Die Ergebnisse (Versuche 1 und 5) sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des dimeren Oxyphosphazens (I/3) in Eisessig zeigte gegenüber der ebullioskopischen in Chloroform einen um 16% nach unten abweichenden Wert. Die damit angedeutete Erklärung für die von unseren Messungen abweichenden Werte von MICHAELIS bestätigten Vorversuche zur Solvolyse von P-Butylamino-N-butyl-oxyphosphazenen (II/3) mit Wasser, Methanol und Äthanol (Versuch 6/1 -6/3).



Demnach wurden die von MICHAELIS ebullioskopisch in Äthanol vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen durch solvolytische

^{+) Die dimere Struktur von P-Butylamino-N-butyl-oxyphosphazenen, von dem keine Molekulargewichte vorliegen und dessen Unlöslichkeit auf weitgehende Polymerisation schließen läßt, wurde in Analogie zu den Verbindungen I/3 und V/2 formuliert.}

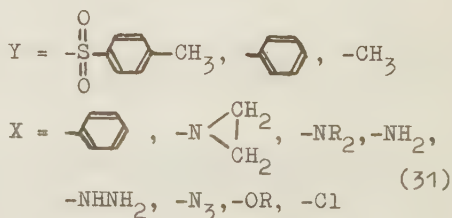
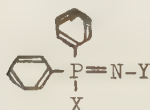
Ringsprengung verfälscht. Auch die in Eisessig kryoskopisch erhaltenen Werte lassen sich durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel erklären: beim Erwärmen von (II/3) mit Eisessig wird es schnell zu nicht definierten Folgeprodukten abgebaut. Bei kryoskopischen Messungen in Benzol fand übrigens auch MICHAELIS⁶⁵⁾ doppeltes Molekulargewicht, doch schrieb er diesen Befund den "assoziierenden Eigenschaften" des Benzols zu.

Man kann demnach sagen, daß es Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl drei, wenigstens bis jetzt, nicht gibt.

4. Untersuchungen an Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl vier

In diesem Kapitel werden die weiteren Untersuchungen zur Reaktivität der P=N-Doppelbindung beschrieben, bei denen Phosphazene mit vierfach koordiniertem Phosphor als Modelle dienten.

Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei Substituenteneinflüsse auf die Bindungsstärke und die Bindungspolarität der P=N-Doppelbindung sowie deren Fähigkeit zu intramolekularer Addition. Nach den in 2.6. (S. 26/27) angegebenen Gleichungen (20, III und IV) wählten wir folgende Reaktionen aus: Für intramolekulare Ringschlüsse sollte das Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht (4.5.1, S.46) auf die noch unbekannten Phosphazenaazide $(C_6H_5)_2P(N_3)=N-R$ übertragen werden (4.5.2., S.48). Für die Verschiebungen der P=N-Doppelbindung unter Umlagerung schienen 1,3-dipolare Additionen von Phosphazenen (4.5.3., S.49) sowie die Hydrolyse von Phosphazenderivaten (4.6., S.52) als Beispiele geeignet. Innerhalb dieses abgesteckten Gebietes ergaben sich vielfach zusätzliche Ergebnisse: So ließen sich beim Versuch, die STAUDINGER-Reaktion auf Tosylazid zu übertragen, überraschenderweise die Zwischenprodukte der Zusammensetzung $R_3P=N_3-R$ als bemerkenswert stabile Verbindungen fassen (vgl. Gleichung (32) und 4.4., S.43). Die dargestellten Phosphazene

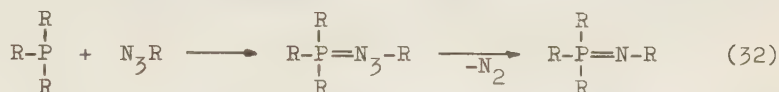


sind bis auf wenige Ausnahmen in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Mit ihren Infrarot-Spektren beschäftigt sich ein eigenes Kapitel (5., S.57).

4.1. Bekannte Vorschriften zur Darstellung von Phosphazenen

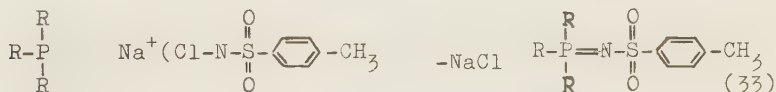
Entgegen einer in der Literatur häufig anzutreffenden Ansicht wurden Phosphazene erstmals nicht von STAUDINGER dargestellt, sondern von LEMOULT^{45,68)}, der sie nach Gleichung (35) aus dem Phosphoniumsalz erhielt. Heute verfügen wir im wesentlichen über folgende Möglichkeiten zu ihrer Darstellung:

1) "STAUDINGER-Reaktion" von substituierten Phosphinen mit Aryl- oder Alkylaziden^{46,47,69,70-72)}:



Von der Struktur der je nach Substituenten in Substanz isolierbaren Zwischenprodukte handelt 4.4., S.43.

2) Umsetzung von Triarylphosphinen⁴⁹⁾ oder Phosphortrihalogeniden⁷⁴⁾ mit Natrium-N-Chlor-toluolsulfamid:



3) "KIRSANOW-Reaktion" von Phosphorpentachlorid mit Säureamiden⁷⁵⁻⁷⁸⁾:

68) P.LEMOULT, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 138, 815 (1904).

69) M.J.KABACHNIK und W.A.GILJAROW, Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, Abt. chem.Wiss. 1961, 816 (ref. C.A. 55, 27014b (1961)).

70) W.KESTING, J.prakt.Chem.II, 105, 242 (1923).

71) L.HORNER und A.GROSS, Liebigs Ann.Chem. 591, 117 (1955).

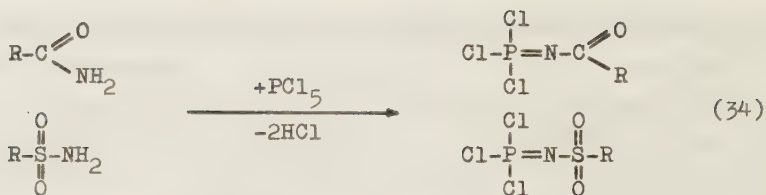
72) J.GOERGELER und H.ULLMANN, Chem.Ber. 94, 1067 (1961).

73) J.E.LEFFLER, U.HONSBURG, Y.TSUNO und J.FORSBLAD, J.org.Chemistry 26, 4810 (1961).

74) A.W.KIRSANOW, Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, Abt.chem.Wiss. 1952, 710 (ref. C.A. 47, 9904e (1953)).

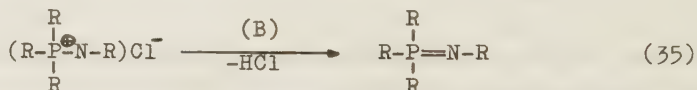
75) O.WALLACH, Liebigs Ann.Chem. 184, 1 (1877).

76) A.W.KIRSANOW, Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, Abt.chem.Wiss. 1950, 426 (ref. C.A. 45, 1503a (1951)).

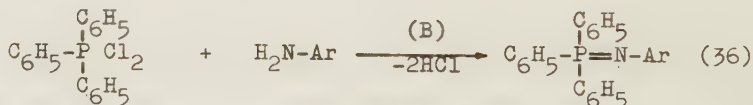


Bei der Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Ammonchlorid, die zu polymeren Phosphornitrid-dichloriden führt, entstehen entsprechende Zwischenprodukte mit P=N-Doppelbindung⁷⁹⁾.

4) HCl-Abspaltung aus Phosphoniumsalzen^{45,80,81)}:



5) Umsetzung von Triphenylphosphordichlorid mit aromatischen Aminen⁸²⁾:



Eine vollständige Aufzählung auch weniger wichtiger Darstellungsmethoden findet sich bei SHAW, FITZSIMMONS und SMITH⁸³⁾.

77) T.J.MAO, R.D.DRESDNER und J.A.YOUNG, J.inorg.nuclear Chem. 24, 53 (1962).

78) T.MOELLER und A.VANDI, J.org.Chem. 27, 3511 (1962).

79) M.BECKE-GOEHRING und E.FLUCK, Angew.Chem. 74, 382 (1962).

80) R.APPEL, Angew.Chem. 71, 626 (1959).

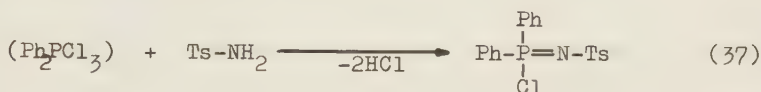
81) H.SISLER, H.S.AHUJA und N.L.SMITH, J.org.Chem. 26, 1819 (1961).

82) L.HORNER und H.OEDIGER, Liebigs Ann.Chem. 627, 142 (1959)

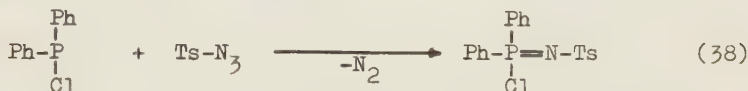
83) R.A.SHAW und B.W.FITZSIMMONS und B.C.SMITH, Chem.Reviews 62, 247 (1962).

4.2. Darstellung von N-Tosyl-phosphazenen

Ausgangsprodukt für die meisten substituierten N-Tosyl-phosphazene war P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII), das in 94%iger Ausbeute in einer modifizierten KIRSANOW-Reaktion aus Diphenylphosphortrichlorid und Tosylamid entsteht (Versuch 7/2):⁺)



oder in 86%iger Ausbeute aus Tosylazid und Diphenylchlorphosphin (Versuch 7/1):



Die P-Cl-Bindung wird von stärker nucleophilen Agentien unter milden Bedingungen substituiert:



Bei der Darstellung der Amide diente ein Aminüberschuß als Chlorwasserstoff-Acceptor (Versuche 12-14), beim weniger basischen Tosylamid wurde hierfür Triäthylamin verwendet (Versuch 15) und für die Einführung der Äthoxy-Gruppe Natriumalkoholat (Versuch 16). Das P-Triphenyl-N-tosyl-phosphazene (XVII) läßt sich nach MANN und CHAPLIN⁴⁹⁾ besser durch die Reaktion von Triphenylphosphin mit Chloramin T erhalten (Versuch 17) (vgl. Gleichung (33), S.35 mit R = Ph). Um den Einfluß des Substitutionsgrades auf die P/N-Bindung untersuchen zu können, wurde schließlich noch das N-Tosyl-P-trichloro-phosphazene (XVIII) nach KIRSANOW⁸⁴⁾ dargestellt (Ver-

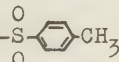
⁺) Hier und im folgenden bedeuten: Ph = , Ts = Tosyl = 

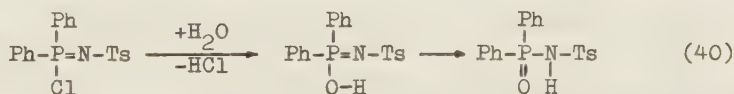
Tabelle 7: Dargestellte N-Tosyl-phosphazene

Nr. ^{+))}	Formel	Fp(°C)	dargestellt aus	Ausb.
VII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	108	$\text{Ph}_2\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{Ts}$ oder $\text{Ph}_2\text{PCl} + \text{N}_3-\text{Ts}$	94% 86%
XI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{N} \end{array}$	154	VII + H-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	91%
XII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	140	VII + NH ₃	62%
XIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	160	VII + N ₂ H ₄	73%
XIV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{NH}-\text{Ph} \end{array}$	204	VII + H ₂ N-Ph	55%
XV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{NH}-\text{Ts} \end{array}$	205	VII + H ₂ N-Ts (mit R ₃ N)	20%
XVI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{OÄt} \end{array}$	99	VII + NaOÄt oder $\text{Ph}_2\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{N}_3-\text{Ts}$	61%
XVII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	194	$\text{Ph}_3\text{P} + \text{Na}^+(\text{ClN}-\text{Ts})^-$	33%
XVIII	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	103	$\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{N}-\text{Ts}$	75%
XXXVIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ts} \\ \\ \text{N}_3 \end{array}$	85	VII + NaN ₃	76%

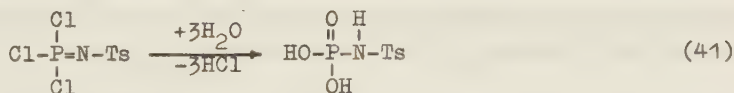
^{+))} Die Substanznummern stimmen hier und im folgenden stets mit den Versuchsnummern überein.

such 18). Tabelle 7 faßt die dargestellten N-Tosyl-phosphazene zusammen und enthält auch das P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen-azid (XXXVIII) aus 4.5.(S.46).

Alle N-Tosyl-phosphazene sind kristalline und farblose Verbindungen, deren Molekulargewichtsbestimmungen einfaches Formelgewicht beweisen. Sie lösen sich gut in Methylenchlorid und Chloroform, mäßig in Methanol, Äthanol oder Benzol, nicht in Wasser, Äther oder Petroläther. Bei alkalischer Hydrolyse entsteht Diphenylphosphonsäure-Tosylamid, gegen saure Hydrolyse sind sie im allgemeinen beständig. Ausnahmen bilden hier: Das P-Diphenyl-tosylamido-N-tosyl-phosphazene $\text{Ph}_2(\text{TsNH})\text{P}=\text{N}-\text{Ts}$ (XV), das bereits beim Erwärmen mit wäßrigem Alkohol zu Diphenylphosphonsäure-tosylamid hydrolysiert (Versuche 8 und 15, vgl. hierzu auch 4.6., S.52). Auch das P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) ist wie das entsprechende Azid (XXXVIII) recht hydrolyseempfindlich; an feuchter Luft bildet sich langsam Diphenylphosphonsäure-tosylamid (VIII) (Versuch 8):



Äußerst begierig reagiert schließlich P-Trichlor-N-tosyl-phosphazene (XVIII) mit Wasser, wobei über verschiedene, von KIRSANOW⁸⁵⁾ untersuchte Zwischenstufen schließlich Phosphonsäure-tosylamid entsteht:



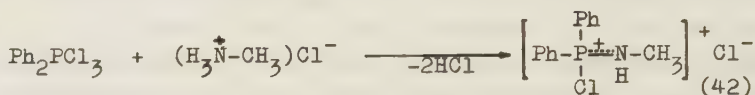
4.3. Darstellung von N-Phenyl- und N-Methyl-phosphazenen

Eine Übertragung der "KIRSANOW-Reaktion" auf Amine mißlingt; es lassen sich keine Phosphazene isolieren, da sich der entstehende

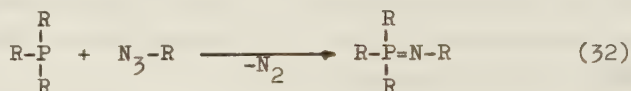
⁸⁴⁾ A.W.KIRSANOW, J.allg.Chem.(russ.) 22, 274 (1952)(ref. C.A. 46, 11135f (1952)).

⁸⁵⁾ A.W.KIRSANOW und E.A.ABRASANOVA, Samml.Aufs.allg.Chem.(russ.) 2, 1048 (1953)(ref. C.A. 49, 3052a (1955)).

Chlorwasserstoff an den basischen Stickstoff unter Bildung salzartiger "Phosphazenium"-Halogenide anlagert. So entsteht bei der Umsetzung von Methylammoniumchlorid mit Diphenylphosphortrichlorid das entsprechende P-Diphenyl-chloro-N-methyl-phosphazeniumchlorid (XIX) (Versuch 19):



Der gebundene Chlorwasserstoff wird unter den Reaktionsbedingungen nicht abgespalten. In diesen Fällen verhilft zumeist die von STAUDINGER entdeckte Reaktion von Alkyl- oder Arylaziden mit Phosphinderivaten (Gleichung 32)



in guten Ausbeuten zu den gesuchten Phosphazenen.

4.3.1. Darstellung der Phosphin-Derivate

Voraussetzung für die Gewinnung P-substituierter Phosphazene über die "STAUDINGER-Reaktion" war die Darstellung der entsprechenden Phosphinderivate. Sie wurden sämtlich durch Reaktion von Diphenylchlorophosphin mit Amin bzw. Alkoholat erhalten. Um Oxydationsreaktionen zu verhindern, werden die Umsetzungen zweckmäßig unter Stickstoff durchgeführt. Über die erhaltenen Verbindungen gibt Tabelle 8 (S.41) Auskunft.

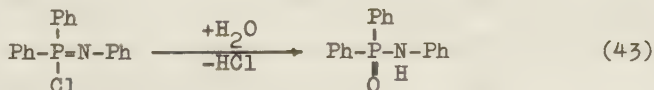
4.3.2. Umsetzung von Phosphin-Derivaten mit Phenylazid

Die Reaktion des Phenylazids mit Phosphinderivaten (Gleichung 32) geht im allgemeinen in Äther bei Zimmertemperatur vor sich. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dabei etwa in der Reihe Ph_2PX mit $\text{X} = \text{Ph} > \text{OR} > \text{NH-Ph} > \text{NR}_2 > \text{Cl} > \text{NH-Ts}$ ab; letzteres ist erst nach 24 Stunden vollständig umgesetzt. Mit Phenyldichlorphosphin PhPCl_2 und Phosphortrichlorid PCl_3 ist keine Gasentwicklung zu beobachten.

Tabelle 8: Dargestellte Phosphin-Derivate

Nr.	Formel	Fp/Kp(°C)	dargestellt aus	Ausb.
XX	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_3\text{H}_7 \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	108-109 (Kp ^{0,01})	$\text{Ph}_2\text{PCl} + \text{HN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	52%
XXI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{Ph} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	70 (Fp)	+ $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}$	75%
XXII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{P}-\text{N}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{Ph} \\ \searrow \text{Ph} \end{array} \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	165 (Fp)	+ $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}$ (2:1)	50%
XXIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{Ts} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	105 (Fp)	+ $\text{HN} \begin{array}{l} \nearrow \text{Ts} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ (+R ₃ N)	64%
XXIV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	135-137 (Kp ^{0,01})	+ NaOC_2H_5	55%

Die N-Phenyl-phosphazene sind kristalline und bis auf das gelbliche P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazen (XXV) farblose Verbindungen, gut löslich in Methanol, Methylenchlorid; zum Teil auch in Äthanol oder Benzol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Wasser. Zur Umkristallisation eignet sich zumeist wäßriges Äthanol, nur das N-Phenyl-phosphazenchlorid XXX und das in 4.5.2. (S.48) besprochene Azid XLIII sind hydrolyseempfindlicher als die entsprechenden N-Tosyl-phosphazen-Derivate (4.2., S.39). Bei der Hydrolyse bildet sich Diphenylphosphonsäureanilid (Versuch 31) (vgl. auch 4.6., S.52).



Darstellungsbedingungen, Schmelzpunkte und Ausbeuten der gewonnenen N-Phenyl-phosphazene sind in Tabelle 9 (S.42) aufgeführt.

Tabelle 9: Dargestellte N-Phenyl- und N-Methyl-phosphazene

Nr.	Formel	Fp/Kp(°C)	dargestellt aus	Ausb.
XXV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	132 (Fp)	$\text{Ph}-\text{N}_3 + \text{PPh}_3$	85 %
XXVI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	72 (Fp)	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	65 %
XXVII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ph} \end{array}$	179 (Fp)	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ph} \end{array}$	83 %
XXVIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{Ts} \end{array}$	120 (Fp)	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{Ts} \end{array}$	10 %
XXIX	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	68 (Fp)	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	45 %
XXX	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	92 (Fp)	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	92 %
XLIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{Ph} \\ \\ \text{N}_3 \end{array}$	ölilig	XXX + NaN_3	83 %
XXXII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	92-94 (Fp)	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3 + \text{PPh}_3$	86 %
XXXIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	155-160 (Kp ^{0,01})	+ $\begin{array}{c} \text{PPh}_2 \\ \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	77 %

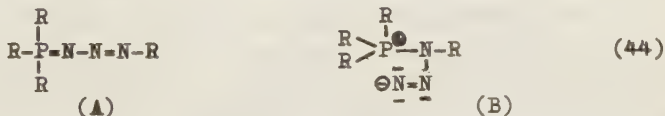
4.3.3. Umsetzung von Phosphin-Derivaten mit Methylazid

Die N-Methyl-phosphazene sind durch Reaktion von Methylazid mit Phosphinderivaten nach Gleichung (32) zugänglich. Mit Triphenylphosphin oder Diphenyl-di(n-propyl)amino-phosphin erhält man so die in Tabelle 9 mit aufgeführten Phosphazene XXXII und XXXIII (Versuche 32 und 33). Diese Reaktionen verlangen peinlichen Feuchtigkeitsausschluß, da die N-Methyl-phosphazene schon an der Luft in wenigen Augenblicken ~~zu~~ Methylamin und Phosphor-oxy-Verbindungen hydrolysieren.

Die aufgenommenen IR-Spektren werden gemeinsam mit denen der N-Tosyl- und N-Phenyl-phosphazene in 5. (S.57) diskutiert.

4.4. Stabile Primäraddukte der "STAUDINGER-Reaktion"

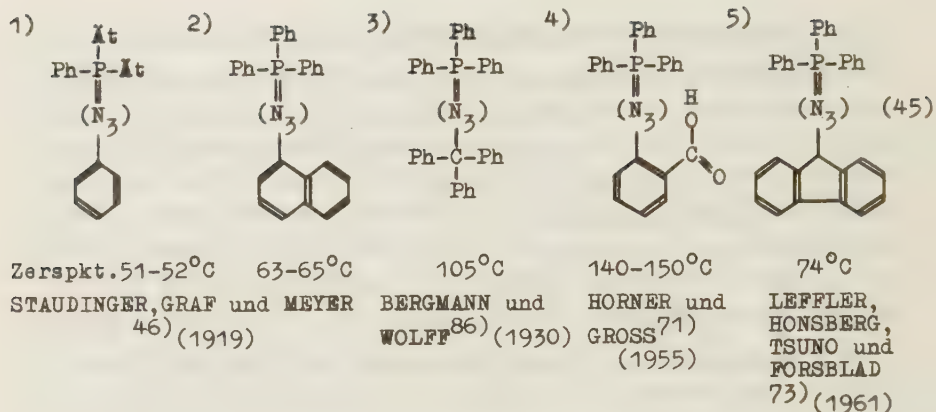
Über instabile Zwischenstufen bei der Reaktion von Phosphinderivaten mit Aziden berichtet schon STAUDINGER⁴⁷⁾. Diese Primäraddukte konnten in einigen Fällen isoliert, ihrer großen Zersetzlichkeit wegen zumeist jedoch nicht näher charakterisiert werden. Über die Struktur dieser intermediären Produkte wurde viel diskutiert: Während STAUDINGER⁴⁷⁾ eine Formulierung als Phosphatriazdiene (A) vorschlug, schloß HORNER⁷¹⁾, der die "STAUDINGER-Reaktion" kinetisch verfolgte⁺, auf eine Diazo-Struktur (B):



BERGMANN und WOLFF⁸⁶⁾ plädieren für eine nicht näher definierte "Nebenvalenzbindung".

Bisher erlaubte die relative Stabilität folgender Phosphatriazdiene eine eindeutige Charakterisierung:

⁺) Nach den Ergebnissen von HORNER und GROSS⁸¹⁾ liegt eine Reaktion zweiter Ordnung mit geschwindigkeitsbestimmender Adduktbildung vor.
⁸⁶⁾ E. BERGMANN und H. A. WOLFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1176 (1930).



Für die Stabilität dieser recht verschiedenen Moleküle macht LEFFLER sterische Gründe verantwortlich: statt des als instabil anzunehmenden Adduktes (44B) (S.43) bilde sich hier das stabilere Phosphatriazdien (44A). HORNER hält bei der von ihm dargestellten Verbindung (45/4) innermolekulare Wasserstoffbrücken für das stabilisierende Moment. In Lösung scheinen die Addukte zu dissoziieren: BERGMANN und WOLFF⁸⁶⁾ fanden für die Tritylverbindung (45/3) halbes Molekulargewicht, LEFFLER und Mitarbeiter⁷³⁾ beim Fluorenylazid-Triphenylphosphin (45/5) eine Azidbande bei 2100 cm^{-1} .

Bei STAUDINGER-Reaktionen mit Tosylazid konnten wir die gelblichen, kristallinen Primäraddukte (XXXIV - XXXVII) als bei Zimmertemperatur stabile Verbindungen in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen (Versuche 34 - 37), da sie aus ätherischen Lösungen von Phosphin und Tosylazid augenblicklich analysenrein ausfallen. Bei Zimmertemperatur zersetzten sie sich im Laufe von Wochen, bei schnellerem Erwärmen schlagartig unter Stickstoffentwicklung. Tabelle 10 (S.45) enthält unsere Verbindungen. Die an der Di-isopropylamin-Verbindung XXXV durchgeführte thermische Zersetzung ergibt 78% d.Th. Stickstoff (Versuch 35/2). Dagegen reagieren Diphenylchlorphosphin oder Diphenyläthoxyphosphin sofort unter heftiger Gasentwicklung nach Gleichung (32) zum entspre-

chenden Phosphazen VII oder XVI (Versuche 7/2 und 16/2). Wie Tabelle 10 zeigt, laufen steigende Beständigkeit und Farbvertiefung parallel. Besonders hingewiesen sei auf die Eigenschaften des ersten Bis-phosphatriazdiens XXXVII, dessen Farbe sehr wohl für eine Konjugationsweitergabe über den Phosphor spricht (vgl. S.7).

Tabelle 10: Dargestellte N-Tosyl-phosphatriazdiene

Nr.	Formel	Zerspkt.(°C)	Farbe	Ausb.
XXXIV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=(\text{N}_3)-\text{Ts} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	88	zitronengelb	96 %
XXXV	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=(\text{N}_3)-\text{Ts} \\ \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	72	gelblich	91 %
XXXVI	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=(\text{N}_3)-\text{Ts} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ph} \end{array}$	80	gelblich	89 %
XXXVII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=(\text{N}_3)-\text{Ts} \\ / \quad \backslash \\ \text{Ph}-\text{N} \quad \text{Ph}-\text{P}=(\text{N}_3)-\text{Ts} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	103	tief gelb	98 %

Ohne einer ausführlichen Diskussion der P-N-Valenzschwingungsbande vorzugreifen (5., S.57) seien die folgenden starken Argumente zugunsten einer butadienanalogen Kettenstruktur (44/A) der N-Tosyl-phosphatriazdiene angeführt:

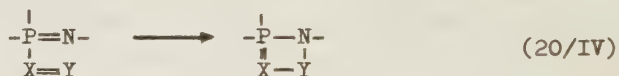
Die weitgehend übereinstimmenden IR-Spektren gleichsubstituierter Phosphatriazdiene und Phosphazene unterscheiden sich dadurch, daß einmal die P=N-Valenzfrequenz erwartungsgemäß um etwa 50 cm^{-1} in den Bereich zwischen N-Alkyl- und N-Tosyl-phosphazen sinkt und zum anderen im Phosphatriazdienen die asymmetrische SO_2 -Schwingung bei 1320 cm^{-1} wegen des größeren räumlichen Ab-

standes von der P=N-Gruppe mit dieser nicht mehr gekoppelt ist. Ferner sollte die Diazo-Struktur (44B) im Bereich der Doppel- oder Dreifachbindungen eine neue, intensive Bande verursachen, während von der Azogruppe in (44A) ein solcher Beitrag nicht zu erwarten ist. Außer den üblichen Phenylschwingungen bleibt der Bereich zwischen 1400 und 2200 cm⁻¹ jedoch leer.

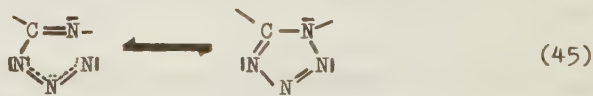
4.5. Darstellung und Reaktionen von Phosphazen-aziden

4.5.1. Das Carbonsäure-imid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht

In 2.6. (S.25) ist unter möglichen Reaktionen an P=N-Doppelbindungen mit einer annehmbaren Energiebilanz auch die intramolekulare Addition an Phosphazene diskutiert, bei der die Koordinationszahl 4 am Phosphor erhalten bleibt (Gleichung 20/IV):



Für diesen interessanten Reaktionstyp, der zu neuen Phosphor-Heterocyclen führen würde, wählten wir als Modell die Phosphazen-azide (X=Y = N₃). Die Analogie zum vielfach untersuchten Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht⁸⁷⁾ liegt nahe:



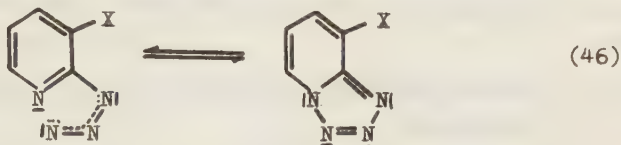
Die folgenden Arbeiten seien dazu angeführt: BOYER, MILLER und HYDE^{88,89)} untersuchten die Umlagerung 2-substituierter Pyridin-1-azide in die entsprechenden Pyrido-tetrazole und fanden,

⁸⁷⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. 72, 359 (1960).

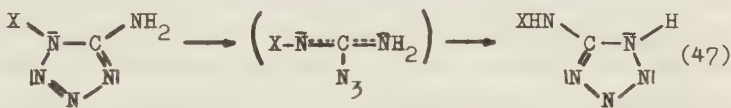
⁸⁸⁾ J. H. BOYER, und E. J. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 81, 4671 (1959).

⁸⁹⁾ J. H. BOYER und H. W. HYDE, J. org. Chem. 25, 458 (1960).

daß elektronenliefernde Substituenten X die Tetrazolform begünstigen.



IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß bestimmte Verbindungen im festen Zustand (KBr-Preßling) als Azid, dagegen in Lösung als Tetrazol vorliegen; bei anderen ist stets die Azid-Form oder stets die Tetrazol-Form zu beobachten. Die energetische Begünstigung des Tetrazol-Systems durch Elektronendonator-Substituenten wird deutlicher in den Arbeiten von HENRY, FINNEGAN und LIEBER⁹⁰⁾, wo das Umklappen des Molekülgerüsts mit steigender Elektronegativität von X begünstigt wird:



Demnach wirkt der Tetrazolring als Elektronenacceptor, da seine stabilisierende cyclische Konjugation von Elektronenüberschuß im Ring begünstigt wird⁸⁷⁾: So ist das Tetrazolanion besonders stabil und das 4-H-Tetrazol so sauer wie Essigsäure⁹⁰⁾.

Zahlreiche Reaktionen von Aziden oder Stickstoffwasserstoffsäure mit ungesättigten Verbindungen zu Tetrazolen (vgl. z.B. 91, 92) oder Pentazol⁹³⁾ zeigen, daß der Übergang vom offenkettigen zum cyclisch konjugierten System auch solche Energiebeiträge kompensiert, wie sie zur Abwinkelung der gestreckten Azid-

⁹⁰⁾ R.A. HENRY, W.G. FINNEGAN und E. LIEBER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2264 (1955).

⁹¹⁾ G. SCHRÖTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3359 (1909).

⁹²⁾ J.S. MISHINA und R.M. HERBST, J. org. Chem. 15, 1082 (1950).

⁹³⁾ R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2914 (1957).

Gruppe nötig sind. Bei Übertragung dieser Vorstellungen auf ein "Phosphazenenazid/Phosphatetrazol-Gleichgewicht" bleibt die Frage, wie weit der Phosphor als Glied eines solchen Heterocyclus überhaupt eine cyclische Konjugation zuläßt (vgl. dazu S. 7, S.45 und S72).

4.5.2. Darstellung von P-Diphenyl-N-tosyl- und -N-phenyl-phosphazenen-azid

Die Phosphazenen-azide XXXVIII (R = Ts) und XLIII (R = Ph) lassen sich aus den entsprechenden Chloriden durch Umsetzung mit Alkali-azid darstellen (Versuche 38 und 43):

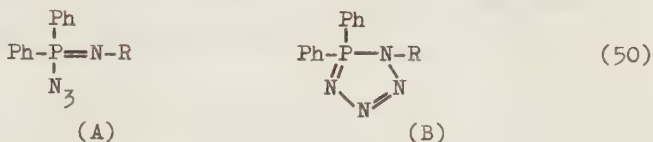


Das N-Tosyl-phosphazenen-azid (XXXVIII) (vgl. Tabelle 7, S.38) ist relativ hydrolysebeständig und läßt sich bei schnellem Arbeiten sogar aus Äthanol an der Luft umkristallisieren. Längere Einwirkung von feuchter Luft, besonders Erwärmen in wasserhaltigen Lösungsmitteln führt jedoch unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zu Diphenylphosphonsäure-tosylamid (VIII). Dagegen wird das N-Phenyl-phosphazenenazid (XLIII) schon von geringsten Spuren Feuchtigkeit in Diphenylphosphonsäure-anilid (XXVII) umgewandelt:



Darstellung und Untersuchung von XLIII sind daher nur unter nachgereinigtem Stickstoff möglich. Im direkten Sonnenlicht färbt sich das gelbliche Öl schnell rot, eine Erscheinung, die auch beim entsprechenden Chlorid (XXX) zu beobachten ist. In die Flamme gebracht, versprühen beide Azide; sie zeigen keine Neigung zu Explosion oder Verpuffung.

Zwischen der Phosphazen-azid- (50/A) und der Phosphatetrazol-
struktur (50/B) entscheidet das IR-Spektrum: Scharfe und inten-
sive Banden bei 2160 cm^{-1} (XXXVIII) und 2132 cm^{-1} (XLIII) bewei-
sen eindeutig die Azid-Form (50/A):



Die abgebildeten IR-Spektren (IR 2: XXXVIII, IR 3: XLIII; S.63) gleichen sonst weitgehend entsprechenden Phosphazenderivaten; insbesondere findet sich die P=N-Valenzschwingungsbande an der für $\text{>N}=\text{P}=\text{N}-\text{R}$ -Gruppen charakteristischen Stelle (vgl. IR 1: XII, S.63): Für R = Ts liegt sie bei 1265 cm^{-1} und für R = Ph bei 1335 cm^{-1} . Dagegen sollte die P=N-Bande der Ringverbindung (B) stark verschoben sein. Schließlich lassen sich neue Absorptionen, die einem Tetrazolring zuzuschreiben wären^{88,89}, nicht beobachten.

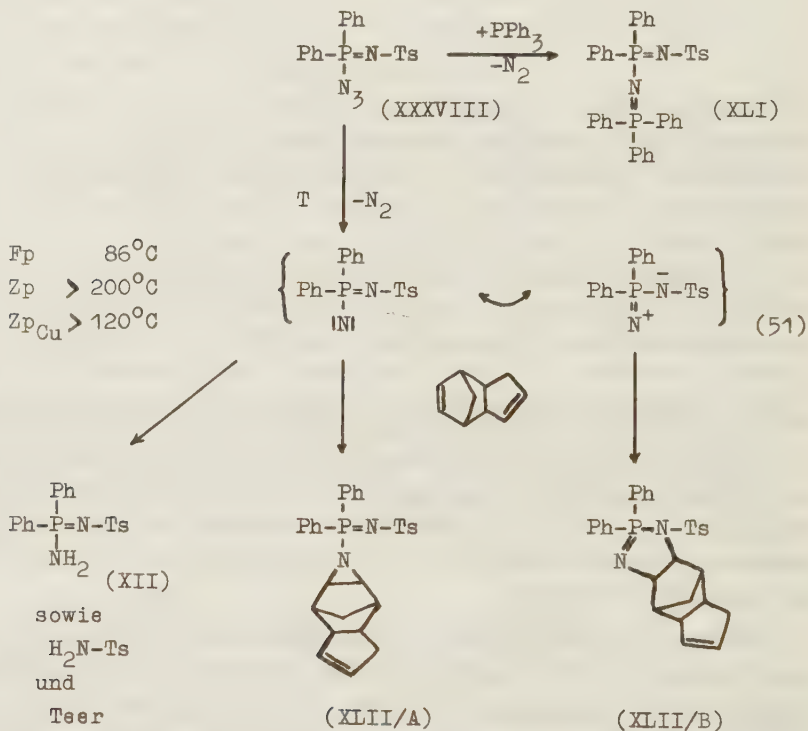
4.5.3. Zersetzungsreaktionen des P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenazids

Die durchgeführten Reaktionen: Umsetzung mit Triphenylphosphin, thermische Zersetzung mit oder ohne Kupfer-Katalyse sowie die Addition des bei der Thermolyse entstehenden Azens an die gespannte Doppelbindung des Dicyclopentadiens enthält das Formelschema (51) (S.50).

Erwärmen von XXXVIII mit Triphenylphosphin (Versuch 41) liefert bereits bei 65°C unter heftiger Gasentwicklung in 80%iger Ausbeute das P^1 -Triphenyl- P^3 -diphenyl- N^4 -tosyl-diphosphadiazdien (XLI). Das entsprechende Triphenylphosphin-Reaktionsprodukt mit dem N-Phenyl-phosphazenazid XVIII entsteht bereits bei 50°C in 90%iger Ausbeute (Versuch 44).

Die Thermolyse des N-Tosyl-phosphazenazides XXXVIII beginnt bei 230°C ; eine volumetrische Bestimmung in der Hochvakuumapparat-ur erfaßte 98,5 % des erwarteten Stickstoffs (Versuch 39). Aus dem schwarzen, teerartigen Rückstand können Toluolsulfonamid

in 17 %iger Ausbeute und unter veränderten Reaktionsbedingungen auch das P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenenamid (XII, vgl. Versuch 42) isoliert werden. Bei der Thermolyse wird also teilweise auch die P=N-Bindung gesprengt. Zusatz von Kupferpulver erniedrigt die Thermolysetemperatur auf 110°C; in der Hochvakuumapparatur entstanden 99% des zu erwartenden Stickstoffs (Versuch 40).



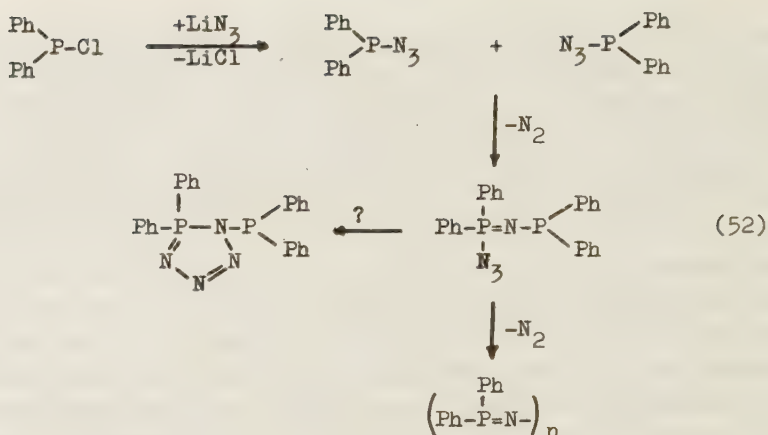
Die bei der thermischen, Cu-katalysierten Zersetzung von XXXVIII zu fordernde Azen-Zwischenstufe kann in einer mesomeren Struktur als 1,3-Dipol formuliert werden. Umsatz mit der gespannten Doppelbindung des Dicyclopentadiens ergab neben 0,04% P-Diphenyl-N-Tosyl-phosphazenenamid (XII) in 13%iger Ausbeute ein wohlkristallisiertes 1:1-Addukt, dessen Struktur - durch Azen-

Angriff entstandenes Aziridin (XLII/A) oder bei 1,3-dipolarer Addition resultierendes Δ^1 -1,2,5-Phospha-diazolin (XLII/B) - die IR-Analyse zugunsten von (A) entschied: Das Spektrum von XLII (IR 5, S.64) gleicht dem des zum Vergleich dargestellten P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-aziridins (XI, Tabelle 7, S.38, IR 6,, S.64), von dem es nur durch das Auftreten neuer Banden bei 1359 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} und 982 cm^{-1} abweicht, die sich auch im Spektrum des Dicyclopentadiens finden. Die Verschiebung der P=N-Bande von 1270 cm^{-1} in XI nach 1260 cm^{-1} in XLII/A kann aus dem Massenunterschied Aziridin - Dicyclopentadien-Derivat verstanden werden. Das stärkste Argument gegen die Ringstruktur (B) liefert die fehlende asymmetrische SO_2 -Schwingungsbande, da die vorliegende Kopplung mit der P=N-Schwingung in einem Ring aus geometrischen Gründen ausgeschlossen wäre.

4.5.4. Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Lithiumazid

Die in 4.5.1. (S.46) angeführten Substituenten-Effekte auf das Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht bestimmen möglicherweise auch die Azid-Struktur (50/A) der N-Tosyl- und N-Phenyl-phosphazen-azide (vgl.S.49). Offen blieb daher die Frage, ob die Phosphatetrazol-Struktur (50/B) durch andere Gruppen begünstigt wird. Nach IR-Untersuchungen beeinflussen Stickstoff-Substituenten die P=N-Valenzfrequenz weit stärker als Phosphor-Substituenten (5., S.57). Elektronendonatoren am Stickstoff erniedrigen jedoch gleichzeitig die Beständigkeit der Phosphazene ($\text{X} = \text{Ts} > \text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{Ph-NR}_2$), sodaß deren Darstellung zunehmend mühsamer wird.

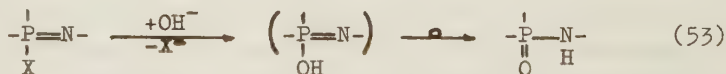
Eine einfache Überlegung sollte Abhilfe schaffen: Diphenylchlorphosphin mit Lithiumazid 1:1 umgesetzt könnte über intermediäres Diphenylphosphinazid und eine STAUDINGER-Reaktion das entsprechende N-Diphenylphosphor-phosphazenazid mit eventueller Tetrazol-Struktur ergeben.



Die Untersuchungen sind über orientierende Vorversuche nicht hinausgediehen: In Versuch 45 entwickelte die Reaktion unter Selbst-erwärmung 0,89 Mol N_2 /Mol Diphenylchlorphosphin, entsprechend über-wiegender Bildung des Polymeren. Versuche bei tieferer Temperatur sind geplant.

4.6. Hydrolyseverhalten der Phosphazene

Die Hydrolyse der dargestellten Phosphazene mit Phosphor der Koordinationszahl vier untersuchten wir aus zwei Gründen: Zu-nächst erfüllt der hypothetische Reaktionsmechanismus über eine einleitende nucleophile Substitution formal Gleichung (20/III, S.26) und ist demnach als Addition an die $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung auf-zufassen^{*)}:



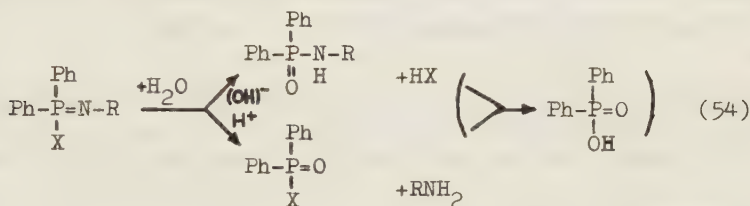
^{*)} KABACHNIK und GILJAROW⁶⁹⁾ sowie FITZSIMMONS und SHAW⁹⁵⁾ be-schreiben Analogreaktionen, bei denen sogar eine Alkylwanderung (Estergruppe) die Bildung einer $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe (in Phosphonsäure-ester-amiden) ermöglicht.

⁹⁵⁾ B.W.FITZSIMMONS und R.A.SHAW, Proc.Roy.Soc.(London) 1961, 258.

Nachweismöglichkeiten der P-Hydroxy-phosphazen-Zwischenstufe wurde dabei erhebliche Aufmerksamkeit gewidmet. Darüber hinaus jedoch ist die Hydrolyse der Phosphazene in unerwartetem Maße substituentenbeeinflusst und erlaubt so Rückschlüsse auf die Polarität der P=N-Doppelbindung.

4.6.1. Experimentelle Befunde

Die in Tabelle 11 angegebenen Phosphazene wurden in 2n Natronlauge/Äthanol (Versuch 46) und in 2n Salzsäure/Äthanol (Versuch 47) je fünf Minuten Rückfluß gekocht. Die beobachteten Reaktionen fügen sich in Formelschema (54) ein:



Alkalische Verseifung führt demnach über S_N -Angriff und Tautomerisierung zu Diphenylphosphonsäureamiden (vgl. Gleichung (53)); saure Verseifung attackiert die P=N-Bindung unter Amin-Abspaltung. Beide Reaktionstypen laufen gleichzeitig ab bei den hydrolyseempfindlichen N-Methyl-phosphazenen; man erhält sofort das Endprodukt Diphenylphosphonsäure. Die P-Phenyl-Bindung bleibt stets intakt, so sind auch die P-Triphenyl-phosphazene ($\text{X} = \text{Ph}$) gegen alkalische Hydrolyse beständig, während im sauren Medium Triphenylphosphinoxid entsteht. Tabelle 11 faßt in übersichtlicher Form die Versuchsergebnisse zusammen (Versuche 46 und 47).

Die Befunde finden zahlreiche Parallelen in der Literatur: Trimeres Phosphornitrid-dichlorid geht beim Behandeln mit Wasser in die Metaphosphorsäure über⁸³⁾, aus der entsprechenden Hexaphenyl-Verbindung entsteht dagegen erst nach 36-stündigem Erhitzen mit Salzsäure bei 150°C Diphenylphosphonsäure und Ammoniak⁹⁶⁾.

⁹⁶⁾ H.BODE und H.BACH, Ber.dtsch.chem.Ges. 75B, 215 (1942).

Das von KIRSANOW⁹⁷⁾ dargestellte Phosphazen $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ reagiert heftig mit Wasser, während das entsprechende Hexaphenyl-Derivat $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PPh}_3$ ⁷⁸⁾ selbst kochender Natronlauge widersteht. N-Tosyl-P-trichloro-phosphazen (XVIII, Tabelle 7, S.38) bildet mit Wasser Phosphonsäure-tosylamid⁸⁵⁾; wird Chlor durch den Anilidrest ersetzt, so wird das Produkt auch durch 10-stündiges Erhitzen in 3%iger Salzsäure nicht angegriffen⁹⁸⁾. Die Bildung von Phosphinoxid ist charakteristisch für alle N-H⁹⁹⁾ und N-Alkyl-phosphazene⁴⁷⁾, welche allgemein schon an feuchter Luft schnell hydrolysieren. N-Phenyl-P-triphenyl-phosphazen (XXV, Tabelle 9, S.42) gibt diese Reaktion erst beim Kochen mit Salzsäure, N-Benzoyl-P-triphenyl-phosphazen sogar erst nach mehrstündigem Erhitzen in konzentrierter Salzsäure⁴⁷⁾.

Tabelle 11: Hydrolyseprodukte von Phosphazenen $\text{Ph}_2\text{XP}=\text{N}-\text{R}$.

Agens	R \ X	-Ph	$-\text{NR}'_2$ ^{a)}	-OR	-Cl
2n NaOH Äthanol	-CH ₃	$-\text{P}=\text{O}$ OH ^{b)}	---	---	---
	-Ph	stabil	stabil	$-\text{P}-\text{N}-$ O H ^{d)}	$-\text{P}-\text{N}-$ O H ^{b)}
	-Ts	stabil	$-\text{P}-\text{N}-$ O H	$-\text{P}-\text{N}-$ O H	$-\text{P}-\text{N}-$ O H ^{b)}
2n HCl Äthanol	-CH ₃	$-\text{P}=\text{O}$ OH ^{b)}	$-\text{P}=\text{O}$ OH ^{b)}	---	---
	-Ph	stabil	stabil	---	---
	-Ts	stabil	stabil	stabil	---

a) R' = H, Alkyl, Aryl (vgl. Versuche 46 und 47).

b) Hydrolysiert bereits an feuchter Luft.

c) Nicht untersucht.

d) Hydrolysiert in heißem Wasser.

97) A.W.KIRSANOW, J.allg.Chem.(russ.) 22, 1346 (1952) (ref. C.A. 47, 5836a (1953)).

98) A.W.KIRSANOW und E.A.ABRASANOWA, Samml.Aufs.allg.Chem.(russ.) 2, 1370 (1953) (ref. C.A. 49, 4600b (1955)).

99) R.APPEL und A.HAUSS, Chem.Ber. 93, 405 (1960).

4.6.2. Folgerungen

Bei welchen Verbindungen besteht Aussicht, das nach Gleichung (53, S.52) postulierte P-Hydroxy-phosphazen >P(OH)=N- als Zwischenstufe in Substanz zu fassen? Zunächst ist alkalische Hydrolyse nötig; N-Tosyl-phosphazene sollten geringste Basizität am Stickstoff und damit größte N-H-Azidität besitzen; schließlich zeigt Tabelle 11, daß die P-Amide, -Ester und -Chloride zur Hydrolyse geeignet sein sollten. Entgegen der Erwartung liegen die Hydrolyseprodukte von P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen nach ihren IR-Spektren in Diphenylphosphonsäure-tosylamid-Struktur $\text{Ph}_2\text{P(O)-NHTs}$ vor: Zwar ist die N/H-Bande aus dem Bereich sekundärer Amide von 3180 bis 3350 cm^{-1} nach 2924 cm^{-1} verschoben, doch weist das Auftreten einer ähnlichen, breiten Absorption bei 2924 cm^{-1} im P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-tosylamid $\text{Ph}_2\text{P(=NTs)-NHTs}$ auf starke Wasserstoffbrücken hin. Desgleichen ist die intensive 1189 cm^{-1} -Bande anhand von Vergleichssubstanzen (z.B. $\text{Ph}_2\text{P(O)-OH}$ $1198\text{ cm}^{-1}/1175\text{ cm}^{-1}$ oder $\text{Ph}_2\text{P(O)-NHPh}$ $1199\text{ cm}^{-1}/1175\text{ cm}^{-1}$) einer analog verschobenen P=O-Frequenz zuzuordnen; jedenfalls liegt sie außerhalb des N-Tosyl-phosphazen-Bereiches (vgl. Abbildung S.67). Die asymmetrische SO_2 -Schwingung, welche normalerweise wegen Kopplung mit der P=N-Schwingung fehlt, tritt bei 1341 cm^{-1} auf - ein weiteres Argument gegen eine P-Hydroxy-phosphazen-Struktur⁺). Der postulierte Reaktionsmechanismus einer nucleophilen Substitution und vor allem die anschließende intramolekulare Addition an die P=N-Doppelbindung bleiben damit wahrscheinlich, jedoch unbewiesen.

Aus dem Hydrolyseverhalten der Phosphazene können jedoch andere Folgerungen gewonnen werden: So steigt die Geschwindigkeit

⁺) KABACHNIK, GILYAROV und TSVETKOV (unveröffentlicht, vgl.¹⁰⁰)) formulieren in einer ähnlichen IR-Untersuchung für die Verbindungen



P-Hydroxy-phosphazen-Struktur, da sie die angeführten Banden (ohne größeres Vergleichsmaterial) anderen Molekülschwingungen zuordnen.

der sauren Hydrolyse, die mit einer Proton-Addition am Phosphazenen-Stickstoff beginnt, mit steigender Basizität des Stickstoffatoms in der Reihe $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{R}$: $\text{R} = -\text{Ts}$ (beständig gegen kochende konzentrierte Salzsäure) $< -\text{Ph} < -\text{H} < -\text{CH}_3$ (augenblickliche Hydrolyse an feuchter Luft) stark an. Parallelsteigen die Basizitätskonstanten der N-substituierten Amine¹⁾ von $\text{Ts}-\text{NH}_2$: $2 \cdot 10^{-18}$ ¹⁰¹⁾ $< \text{Ph}-\text{NH}_2$: $4 \cdot 10^{-10}$ $< \text{H}-\text{NH}_2$: $2 \cdot 10^{-5}$ $< \text{CH}_3-\text{NH}_2$: $4 \cdot 10^{-4}$ um 13 Zehnerpotenzen. Dieser Sachverhalt unterstützt die von APPEL und Mitarbeitern^{48,99)} diskutierte Formulierung einer Ylid-Polarität $\text{>P}^+-\text{N}^-$ der $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung, die demnach mit steigender Elektronendichte am Stickstoff ansteigen sollte (vgl. 5., S.57).

¹⁰⁰⁾ E.M. POPOV, M.I. KABACHNIK und L.S. MAJANTS, Russ. Chem. Rev. 30, 362 (1961).

¹⁰¹⁾ H. LEMAIRE und H.J. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. 73, 5198 (1951)

5. Infrarotspektren von Phosphazenen

Die spektroskopischen Untersuchungen verfolgen drei Ziele: die P=N-Valenzschwingungsbande zuzuordnen, die Substituenteneinflüsse auf die P=N-Doppelbindung aufzuklären und schließlich Aussagen über die Konjugationsmöglichkeiten an sp^3 -hybridisierten Phosphoratomen zu gewinnen.

5.1. Bedingungen für charakteristische IR-Frequenzen

Eine für die P=N-Doppelbindung charakteristische Frequenz⁺⁾ ist nicht von vornherein zu erwarten, da sich an den Normal-schwingungen eines Moleküls grundsätzlich alle Atome beteiligen und die auftretenden Schwingungsbanden daher stärker durch die Molekülsymmetrie als durch Eigenschaften einzelner Bindungen bedingt werden. Charakteristische Gruppenfrequenzen sind dann zu erwarten, wenn für die betreffende Bindung eine der folgenden Voraussetzungen zutrifft^{28,30)}: Der Massenunterschied der gebundenen Atome sollte möglichst groß sein; dies gilt insbesondere für endständige leichte Atome (z.B. CH-, NH-, OH-Absorptionen). Die Kraftkonstante der betreffenden Bindung sollte sich von denen im Molekül vorkommender anderer Bindungen möglichst unterscheiden (z.B. Frequenzen für Doppel- oder Dreifachbindungen). Die betreffende Bindung sollte schließlich mit benachbarten Bindungen einen Winkel von möglichst 90° einschließen. Nur unter diesen Voraussetzungen ist eine "isolierte", von anderen Molekülteilen weitgehend unbeeinflusste Bindung und damit eine charakteristische Gruppenfrequenz zu erwarten.

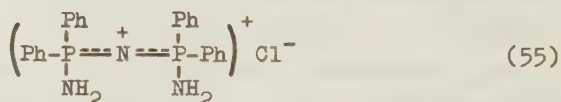
In der P=N-Bindung verhalten sich die Massen der gebundenen Atome angenähert wie 2:1, die Winkel zu benachbarten Atomen sollten 109° (Tetraederwinkel am Phosphor) bzw. 120° (für sp^2 -hybridisierten Stickstoff) betragen. Gegenüber benachbarten Einfach-

⁺⁾ Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Überlegungen immer auf die Grundschwingungen.

bindungen sollte auch die Kraftkonstante genügend verschieden sein. Im Fall der N-Tosyl-phosphazene muß man allerdings mit Kopplungseffekten zwischen P=N- und S=O-Bindung rechnen. Die Polarität der P=N-Bindung läßt zudem hohe Intensität der zugehörigen Bande erwarten.

5.2. Bekannte IR-Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung

Die Literatur über IR-Untersuchungen der P=N-Doppelbindung, insbesondere an monomeren Phosphazenen, ist nicht sehr umfangreich; Zusammenfassungen geben GRIBOWA und BAN-YUAN¹⁰²⁾ sowie POPOW, KABACHNIK und MAJANTS¹⁰⁰⁾. Genaue Untersuchungen liegen nur für trimeres und tetrameres Phosphornitrid-dichlorid vor: Für das Trimere führte DAASCH⁴⁰⁾ eine vollständige Schwingungsanalyse durch und ordnete die starke Bande bei 1218 cm⁻¹ der P=N-Valenzschwingung im Ring zu. Andere Autoren schlagen in ähnlichen Verbindungen Banden zwischen 1200 und 1350 cm⁻¹ vor⁹⁶⁾. Empirische Zuordnungsversuche für die P=N-Schwingung in monomeren Phosphazenen R-N=P(OR')₃ mit R = -CH₃, -Ar, -CO-CH₃ oder -SO₂-CH₃¹⁰⁰⁾ sprechen für Banden zwischen 1320-1385 cm⁻¹. MOELLER und VANDI⁷⁸⁾ untersuchten N-Sulfonyl-phosphazene Ar₃P=N-SO₂-N=Par₃ und R₂N-SO₂-N=Par₃ mit P=N-Banden bei 1255-1300 cm⁻¹. Wichtig ist ihre Beobachtung, daß die normalerweise bei 1300-1350 cm⁻¹ erscheinende asymmetrische SO₂-Bande in den N-Sulfonyl-phosphazenen verschwindet. SISLER, AHUJA und SMITH¹⁰³⁾ beschreiben schließlich die Verbindung



mit einer P-N-P-Schwingung bei 1250 cm⁻¹ im Gebiet der Phosphor-

102) J.A.GRIBOWA und U.BAN-YUAN, Russ.Chem.Rev. 30, 1 (1961).

103) H.SISLER, H.S.AHUJA und N.L.SMITH, J.Inorg.Chem. 1, 84 (1962).

nitrid-dichloride. Die P=N-Bindung absorbiert mit 1200 bis 1380 cm^{-1} demnach im gleichen Bereich wie die P=O-Gruppe (1250 - 1350 cm^{-1}), die S=O-Gruppe (1030 - 1050 cm^{-1}) und die SO_2 -Gruppe (symmetrische Schwingung 1140 - 1160 cm^{-1} , asymmetrische Schwingung 1300 - 1350 cm^{-1}).

5.3. Zuordnung von Banden im P=N-Doppelbindungsbereich

5.3.1. Phenylschwingungen

Phenylsubstituenten im Molekül werden mit Recht als der Schrecken des Spektroskopikers bezeichnet, denn die vielfältigen Absorptionen, zu denen sie Anlaß geben, erschweren die Zuordnung anderer Banden erheblich. Ihre Festlegung und Eliminierung ist daher oft die erste Aufgabe einer Spektrenauswertung. Für die nachfolgend diskutierten Benzol-Substitutionstypen sind die Phenylschwingungsbereiche von mono- und 1,4-disubstituierten Benzolen schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

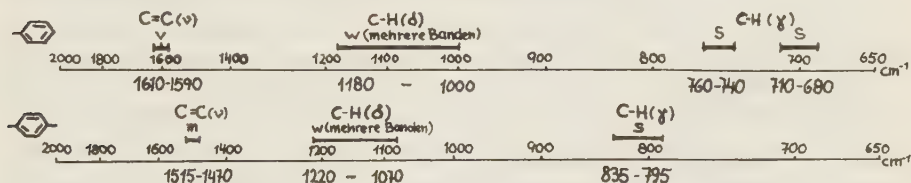


Abbildung 2: Phenylschwingungen mono- und 1,4-disubstituierter Benzole im untersuchten Absorptionsbereich von N-Tosyl- und N-Phenyl-phosphazenen.
v = Valenzschwingung; δ = Deformationsschwingung in der Ebene und γ = Deformationsschwingung außerhalb der Ebene; s = stark, w = schwach, v = variabel.

Beim Vergleich mit den aufgenommenen Spektren fällt sofort die ungewöhnliche Intensität der zwei C=C-Streckschwingungen in N-Phenyl-phosphazenen auf (vgl. IR 3, S.63 oder IR 8, S.65). Eine solche Intensitätszunahme wird allgemein beobachtet³⁰⁾, wenn der Phenylkern sich in Konjugation mit einem π -System befindet und weist daher auf Konjugation der P=N-Doppelbindung mit dem Ring hin.

Eine entsprechende Intensitätszunahme fehlt bei Verbindungen mit $-N=P-Ph-$ oder $O=P-Ph-$ Gruppierungen; diese Beobachtung spricht gegen eine Konjugation über den Phosphor.

5.3.2. Sulfonamid-Schwingungen

Für die Untersuchung der $P=N$ -Valenzschwingung ist besonders der Bereich von etwa $1100-1400\text{ cm}^{-1}$ von Bedeutung, der außer Phenylschwingungen noch die charakteristischen SO_2 -Frequenzen enthält. Die symmetrische ($1140-1180\text{ cm}^{-1}$) und die asymmetrische ($1300-1350\text{ cm}^{-1}$) SO_2 -Schwingung spaltet bei Aufnahme im festen Zustand meist in eine Serie dicht benachbarter Banden auf.

Eine Reihe von Vergleichssubstanzen bestätigt diese Zuordnungen (Tabelle 12)

Tabelle 12: Symmetrische und asymmetrische SO_2 -Banden in dargestellten Sulfonamiden (Versuchsteil 7.1)⁺.

Verbindung	$SO_2(as)(cm^{-1})$	$SO_2(sym)(cm^{-1})$
	1348	1167
	1340	1160
	1333	1147
	1326	1161
	1323	1149
	1318	1155

⁺) Angegeben wird jeweils die intensivste Bande.

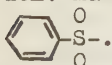
Alle N-Tosyl-phosphazene besitzen eine intensive, meist von zwei schwächeren begleitete Bande zwischen $1136-1140\text{ cm}^{-1}$; dagegen fehlt mit Ausnahme von P-Trichlor-N-Tosyl-phosphazen stets die asymmetrische SO_2 -Bande. Dieser Sachverhalt, der auf einem Kopplungseffekt beruht, wird zusammen mit der P=N-Schwingung diskutiert.

5.3.3. Sonstige Zuordnungen.

In allen P-Phenyl-Verbindungen treten eine scharfe Bande mittlerer Stärke bei 1440 cm^{-1} und eine schwächere bei 995 cm^{-1} auf, die auch BELLAMY³⁰⁾ als charakteristisch für diese Gruppierung angibt.

In nahezu allen untersuchten Verbindungen erscheint ein Komplex von drei bis vier sich teilweise überschneidenden Banden mit oft beträchtlicher Intensität im Bereich zwischen 1081 und 1130 cm^{-1} , dessen Zuordnung nicht einfach ist. Bei genauer Betrachtung sind drei verschiedene Banden zu unterscheiden:

Die mittelstarke bis starke Bande (I) bei $1081-1092\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für alle Verbindungen mit der Gruppe $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}$ (R = CH_3 , H). Obwohl in diesen Bereich die meist schwachen δ -Schwingungen von Benzolderivaten fallen, kann Bande (I), die bei allen N-Phenyl-phosphazenen $\text{Ph}_2\text{XP}=\text{N}-\text{Ph}$ fehlt, nicht so zugeordnet werden. Maßgeblich für ihr Erscheinen ist mindestens die Gruppe



Die Bande (II) zwischen 1103 und 1109 cm^{-1} findet sich schwach bis mittelstark in allen Verbindungen mit der Gruppe $\text{Ph}_2\text{P}^{\leftarrow}$ und stark bei fast allen N-Phenyl- und N-Methyl-phosphazenen. HORNER und OEDIGER⁸²⁾ führen diese Bande auf vierfach koordinierten Phosphor zurück. Tatsächlich fehlt sie bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Phosphinderivaten, andererseits aber auch bei P-Trichloro-N-tosyl-phosphazen (XVIII) $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ts}$, sodaß die beiden Phenylsubstituenten für Bande (II) offensichtlich notwendig sind.

Die Bande (III) mit unterschiedlicher Intensität zwischen 1111 und 1130 cm^{-1} taucht in allen Verbindungen mit Phenylkernen auf. Ihre oft zu beobachtende Aufspaltung ist möglicherweise dadurch bedingt, daß sich hier zwei Absorptionen gegenseitig in unübersichtlicher Weise verstärken oder schwächen. Bande (III) tritt besonders hervor in den meisten N-Phenyl-phosphazenen.

Alle angeführten, an Phenylsubstituenten gebundene Banden lassen sich als durch Substituenten aktivierte δ -CH-Schwingungen des Benzols betrachten und sind für Phosphazene daher nicht charakteristisch. Für zwei weitere Banden bei 1190 cm^{-1} gilt das Gleiche: Obwohl sie in einigen N-Phenyl-phosphazenen auffallend stark werden, finden sie sich zumindest als Schulter in allen Verbindungen mit Phenylkernen.

5.4. P=N-Valenzschwingungen

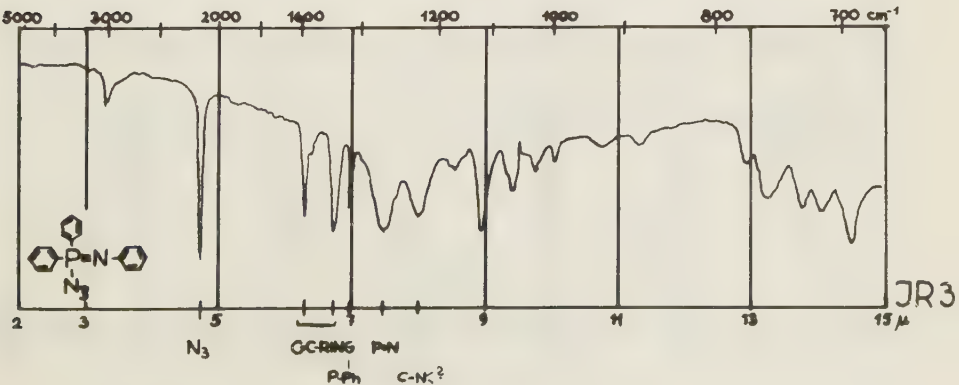
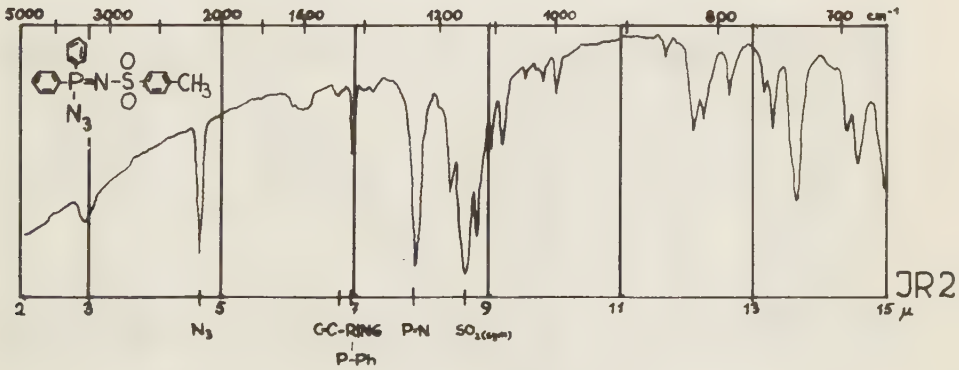
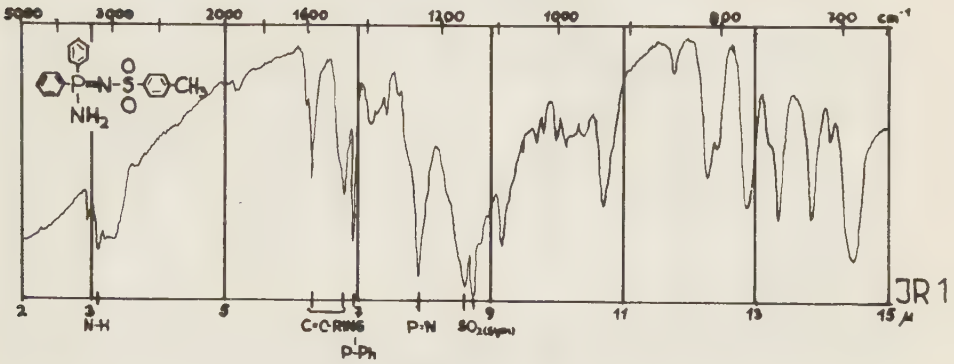
5.4.1. Zuordnung der P=N-Bande

Nach Aussonderung der in dem betrachteten Gebiet erscheinenden Hauptbanden fällt die Zuordnung der P=N-Valenzschwingung nicht mehr schwer, zumal sie von ähnlicher Intensität wie die P=O- und S=O-Banden sein sollte (vgl. dazu IR 1-9, S. 63-65 und Abbildung 12, S. 67).

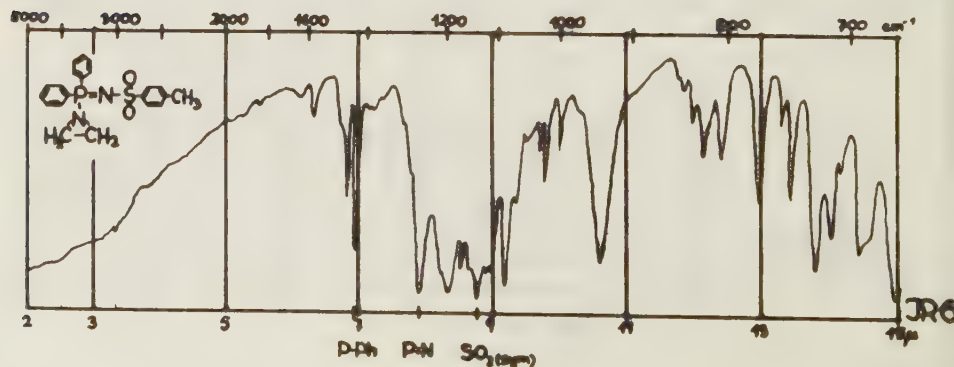
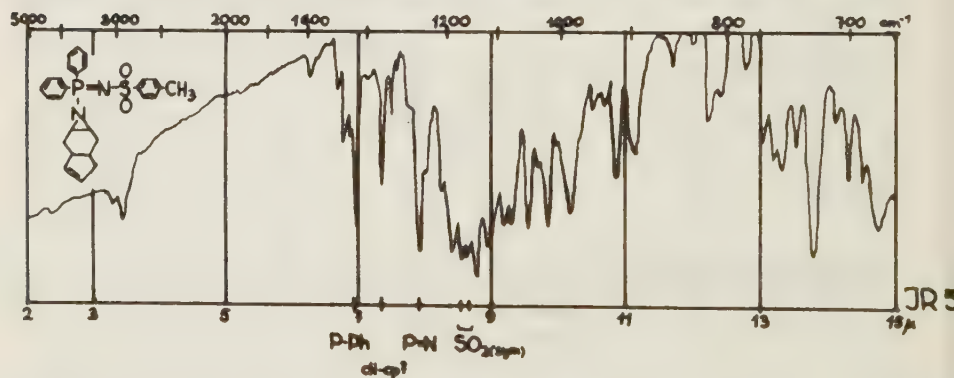
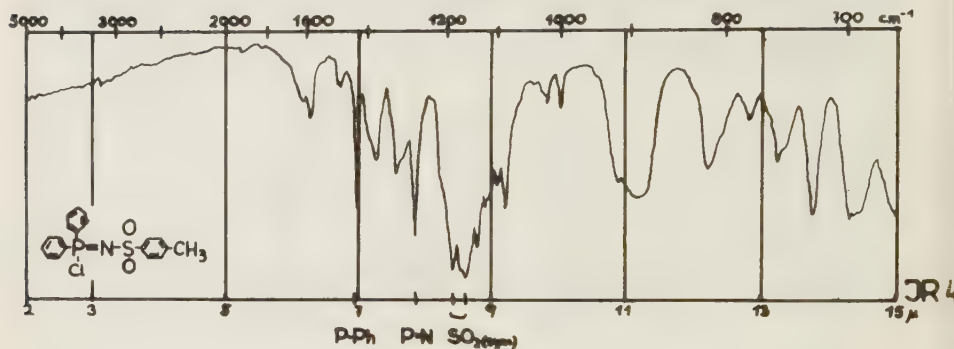
Am einfachsten ist eine Festlegung in den N-Methyl-phosphazenen $\text{Ph}_2\text{XP=N-CH}_3$ (vgl. Tabelle 9, S. 42), in deren Spektren je eine beherrschende Bande bei 1230 cm^{-1} (XXXII) oder 1258 cm^{-1} (XXXIII) auftritt. Mit Ausnahme der angeführten, mit Phenylsubstituenten verknüpften Schwingungen bei 1100 cm^{-1} sind alle anderen Absorptionen in diesem Gebiet viel schwächer.

Alle N-Tosyl-phosphazene (vgl. Tabelle 7, S. 38) (IR 1, 2, 5, 6, 7, S. 63-65) besitzen, in Übereinstimmung mit den Angaben von MOELLER und VANDI⁷⁸⁾ eine scharfe und intensive Bande zwischen 1259 und 1274 cm^{-1} . Das Verschwinden der asymmetrischen SO_2 -Schwingung spricht dafür, ⁷⁸⁾ daß die beobachtete Bande durch eine Kopplung der benachbarten P=N- und S=O-Schwingungen zustande kommt. Die "wirkliche" Lage der P=N-Bande ist also bei längeren

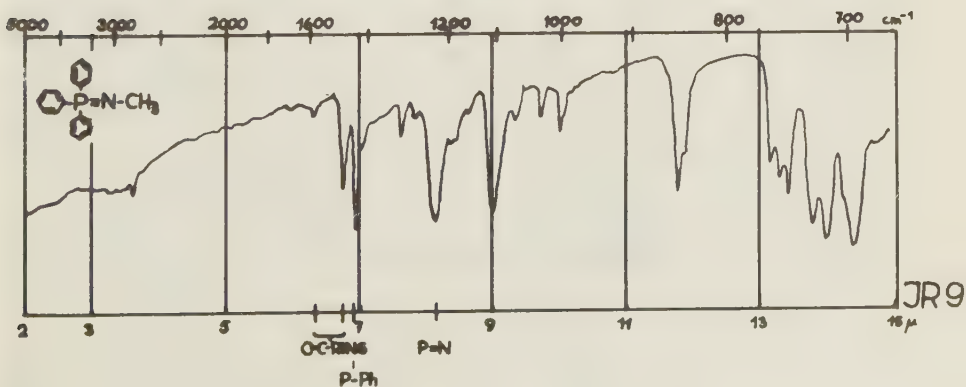
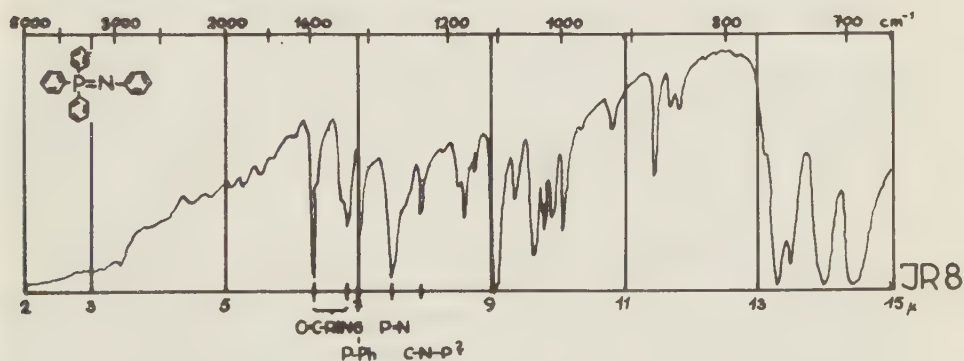
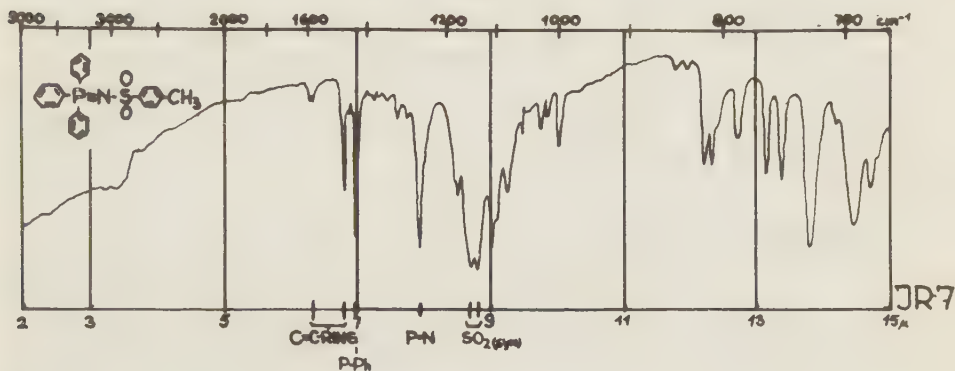
Abbildungen 3 - 5: Die IR-Spektren von P-Diphenyl-N-Tosyl-phospha-
zenamid (XII) und -azid (XXXVIII) sowie
von P-Diphenyl-N-phenyl-phospha-zenazid (XLIII)



Abbildungen 6 - 8: Die IR-Spektren von P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII), dem Phosphazenen-aziden-Addukt mit Dicyclopentadien (XLII) sowie P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen-äthylenimid (XI).



Abbildungen 9 - 11: Die IR-Spektren von P-Triphenyl-N-tosyl- (XVII), -N-phenyl- (XXV) und -N-methyl- (XXXII)-phosphazenen.



Wellen zu suchen. Für die Kombination zweier Schwingungen gleicher Amplitude und nicht zu verschiedener Wellenzahl ν_1 und ν_2 gilt für die resultierende Wellenzahl ν angenähert die Durchschnittsregel $\nu = (\nu_1 + \nu_2)/2$. Die aus diesem Ansatz errechneten "wirklichen" Wellenzahlen der Tabelle 13 sind sicher ungenau, entsprechen aber den erwarteten Verhältnissen. Vor allem werden die beobachteten Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von Substituenten am Phosphor nicht berührt.

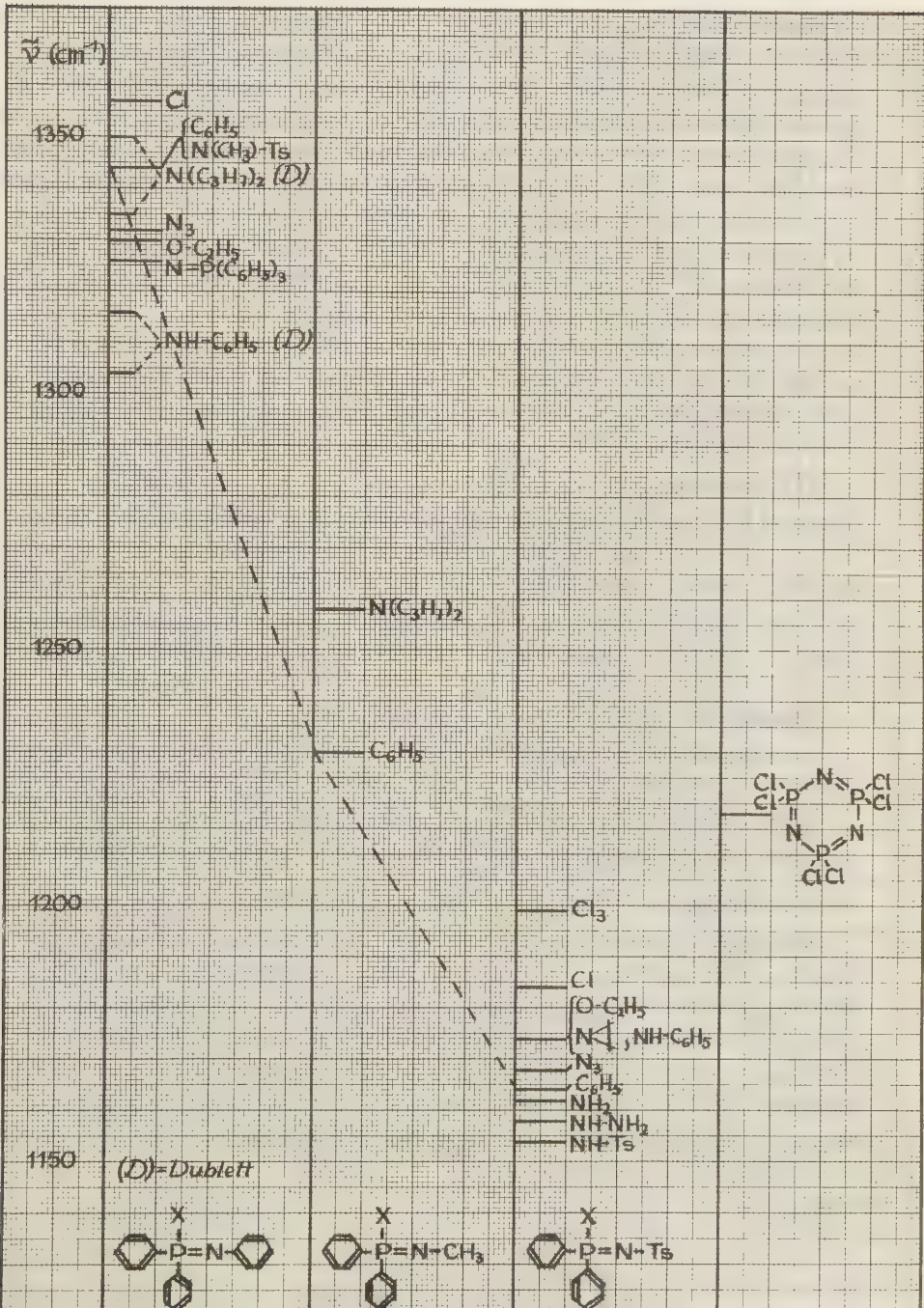
Tabelle 13: Gefundene und mit $\nu_{\text{SO,as}} = 1364 \text{ cm}^{-1}$ (aus Tosyl-azid) berechnete P=N-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen $\text{Ph}_2\text{XP=NTs}$.

X	Cl	OR	NHPh	NR ₂	N ₃	Ph	NH ₂	N ₂ H ₃	NRTs
Gef.	1274	1269	1269	1269	1266	1264	1263	1261	1259
Ber.	1184	1174	1174	1174	1168	1164	1162	1158	1154

Diese Abschätzung der "wirklichen" Lage der P=N-Bande findet eine Bestätigung in der Beobachtung, daß beim P-Trichlor-N-tosyl-phosphazenen die Kopplung zwischen S=O- und P=N-Schwingung aufgehoben ist. Die P=N- und die asymmetrische S=O-Bande erscheinen hier bei 1199 und 1312 cm^{-1} .

In allen N-Phenyl-phosphazenen (vgl. IR 3, S.63 und IR 8, S. 65) tritt eine starke Bande bei 1350 cm^{-1} auf, die von verschiedenen Autoren¹⁰⁰⁾ der P=N-Valenzschwingung zugeordnet wird. HORN-ER und OEDIGER⁸²⁾ fanden bei substituierten P-Triphenyl-N-aryl-phosphazenen starke Absorptionen im Gebiet $1330\text{--}1370 \text{ cm}^{-1}$, die sie jedoch der C/N-Schwingung in $\text{Ph-N}\langle$ -Gruppen zuschrieben, während der P=N-Schwingung eine schwache bis mittelstarke Bande bei 1170 cm^{-1} beigeordnet wurde. Nun absorbieren tertiäre aromatische Amine zwar normalerweise im $1310\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$ -Bereich; starke Banden bei 1284 cm^{-1} im Diphenylphosphonsäureanilid $\text{Ph}_2\text{P(O)-NHPh}$ (S. 41) und bei 1269 cm^{-1} im N-Methylderivat $\text{Ph}_2\text{P(O)-N(CH}_3\text{)Ph}$ (S.75) zeigen, daß Verknüpfung des Aminstickstoffs mit einem schwereren Phosphorsubstituenten die Bande

Abbildung 12: P=N-Valenzschwingungsfrequenzen von Phosphazenen.



offensichtlich nach kleineren Wellenzahlen verschiebt. In den Spektren der P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazene $\text{Ph}_2(\text{X})\text{P}=\text{N}-\text{Ph}$ (Tabelle 9, S.42) wird eine meist schwächere Bande bei 1250 cm^{-1} immer dann merklich verstärkt, wenn der Phosphorsubstituent X ein Sockstoffatom, verknüpft mit einem konjugationsfähigen System ist ($\text{X} = \text{N}^{\oplus}-\text{Ph}$, $-\text{N}_3$, $-\text{N}=\text{PPh}_3$). Vermutlich liegt hier die gesuchte $\text{C}-\text{N}-\text{P}$ -Schwingung, die von einer zweiten Schwingung der P-N-Bindung mit Doppelbindungsanteil nach $\{\text{P}=\text{N}-\text{R} \rightleftharpoons \text{P}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}-\text{R}\}$ überlagert wird. Die Bande bei 1170 cm^{-1} schließlich, die HORNER und OEDIGER mit der P=N-Schwingung verknüpfen, wurde bereits auf S. 62 erwähnt: Sie ist allen phenylhaltigen Molekülen gemeinsam und meist viel zu schwach, um für die P=N-Valenzschwingung in Frage zu kommen. (Diese Zuordnung wird auch von POPOW und Mitarbeitern¹⁰⁰) für fraglich gehalten).

Im ganzen gesehen sind die Verhältnisse bei den N-Phenyl-phosphazenen besonders unübersichtlich, weil die beobachteten Banden häufig auch noch aufspalten. Nach den vorangegangenen Erörterungen kann jedoch die kräftige und oft beherrschende Bande zwischen 1315 und 1360 cm^{-1} mit großer Sicherheit der P=N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Tabelle 14 enthält die genauen Bandenlagen.

Tabelle 14: Die P=N-Valenzschwingungsbanden (cm^{-1}) in P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazenen $\text{Ph}_2(\text{X})\text{P}=\text{N}-\text{Ph}$.

X	-Cl	-OR	-NR ₂	-Ph	-NRTs	-N ₃	-N=PPh ₃	-NHPh
gef.	1357	1330	1335 1350	1344	1344	1332	1326	1304 1316

5.4.2. Substituenteneinflüsse auf die P=N-Valenzschwingungsbande

Der Einfluß von Substituenten auf die P=N-Frequenz wirkt zunächst recht unübersichtlich; es müssen verschiedene Gründe zur Erklärung herangezogen werden. BELL, HEISLER, TANNENBAUM und GOLDENSON¹⁰⁴) beschrieben für die P=O-Frequenz eine allgemeine, lineare und additive Abhängigkeit von der Elektronegativität der Liganden, wie sie für eine begrenzte Zahl von C=O-Frequenzen bereits 1948 von RICHARDS und THOMPSON¹⁰⁵) entdeckt wurde.

Derart übersichtliche Verhältnisse lassen sich für die P=N-Valenzschwingung von vornherein nicht erwarten, da im Gegensatz zu den erwähnten endständigen Bindungen (vgl. 5.1., 8.57) beide schwingenden Atome substituiert sind und die Frequenz daher von der Masse der Liganden abhängt. Den Einfluß der Substituentenmassen kann man nach einer Faustregel¹⁰⁶⁾ bei der Berechnung der reduzierten Masse zu $1/3$ berücksichtigen; für R-N=P-X ergibt sich

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(m_N + 1/3 m_R) \cdot (m_P + 1/3 m_X)}{m_N + m_P + 1/3 (m_R + m_X)} \quad (56)$$

Bei Gültigkeit der Faustregel (56) und ausschließlicher Massenwirkung der Substituenten sollten nach $\tilde{\nu} = 1/2 (f/\mu)^{1/2}$ die reduzierte Masse und die Wellenzahl parallel verlaufen.

Tabell 15: P=N-Valenzschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ und reziproke Wurzeln der reduzierten Masse $\mu^{1/2}$ von P-Diphenyl-phosphazenen $\text{Ph}_2\text{XP=N-R}$.

	X	$(\mu)^{-1/2}$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$		X	$(\mu)^{-1/2}$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph-P=N-Ts} \\ \\ \text{X} \end{array}$	NH-Ts	0,150	1154	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph-P=N-Ph} \\ \\ \text{X} \end{array}$	NR-Ts	0,179	1344
	NH-Ph	0,155	1174		NR ₂	0,183	1350/35
	Ph	0,156	1164		NH-Ph	0,184	1316/04
	N ₃	0,158	1168		Ph	0,185	1344
	OR	0,159	1174		N ₃	0,187	1332
	NR ₂	0,160	1174		OR	0,188	1330
	Cl	0,161	1184		Cl	0,189	1357
	N ₂ H ₃	0,163	1158		NR ₂	0,248	1258
	NH ₂		1162	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph-P=N-CH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$	Ph	0,249	1230

¹⁰⁴⁾ J.V.BELL, J.HEISLER, H.TANNENBAUM und J.GOLDENSON, J.Amer. chem.Soc. 76, 5185 (1954).

¹⁰⁵⁾ E.J.HARTWELL, R.E.RICHARDS und H.W.THOMPSON, J.chem.Soc. (London) 1948, 1436.

¹⁰⁶⁾ H.P.FRITZ, mündliche Mitteilung.

Nach Tabelle 15 ist eine solche Parallelität von $\tilde{\nu}$ und $(\mu)^{-1/2}$ am ehesten für N-Tosyl-phosphazene erfüllt, wenn die zu niedrigen $\tilde{\nu}$ -Werte für $X = \text{NH}_2$ oder N_2H_3 auf Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden, die bei $X = \text{NH-Ts}$ oder NH-Ph sich aus sterischen Gründen vielleicht nicht auswirken können. Innerhalb der verschiedenen substituierten Phosphazengruppen mit gleichem Liganden am Stickstoff scheinen Elektronegativitätsdifferenzen gegenüber Masseneffekten nur eine geringe Rolle zu spielen. Insgesamt sind die beobachteten Frequenzverschiebungen bei N-Tosyl-phosphazenen jedoch zu gering, um eine zuverlässige Abwägung verschiedener Einflüsse zuzulassen. Bei N-Methyl-phosphazenen sind die Masseneffekte geringer; in erster Näherung schwingt der Stickstoff gegen den ruhenden Molekülrest. Die beobachteten Frequenzen wachsen mit $\tilde{\nu}(\text{NR}_2) > \tilde{\nu}(\text{Ph})$ entgegen Masseneffekten mit steigender Elektronegativität des Substituenten X. Massen- und Elektronegativitätswirkungen der Substituenten überlagern sich schließlich bei N-Phenyl-phosphazenen in unübersichtlicher Weise; jede Deutung muß hier im Ansatz scheitern.

Gegenüber den relativ geringen Einflüssen der Phosphor-Substituenten auf die P=N-Valenzschwingungsfrequenz ergeben sich bei Änderung der Substituenten am Stickstoff erhebliche Verschiebungen (vgl. Abbildung 12, S.67). Bei ausschließlicher Massenwirkung der Liganden müßte die Reihenfolge von R = Methyl und Phenyl vertauscht sein. Demnach spielen hier Einflüsse eine Rolle, welche die Bindungsstärke und damit die Kraftkonstante ändern.

Die Untersuchungen von BARNARD, FABIAN und KOCH¹⁰⁷⁾ an Sulfonen und Sulfoxiden zeigen, daß die S=O-Gruppe keine Konjugation weiterleitet. Die Tosyl- und die Methylgruppe sind somit als Liganden mit rein induktiver Akzeptor- (Ts) und Donator- (CH_3)-Wirkung zu betrachten. Die induktive Wirkung des Phenylkernes sollte dazwischen liegen. Es scheint nun vernünftig, die P=N-Bindung in Analogie zur gut untersuchten P=O-Bindung nach Abbildung 13/a als polarisiert zu betrachten, wobei die Rückbindung

¹⁰⁷⁾ D.BARNARD, J.M.FABIAN und H.P.KOCH, J.chem.Soc.(London) 1949, 2442.

über die d-Orbitale des Phosphors zum Ladungsausgleich beiträgt (Abbildungen 13/b und 13/c):



(a)



(b)



(c)

Abbildung 13: Zur Polarität der P=N-Doppelbindung.

Ein Elektronendonator am Stickstoff sollte die Bindungspolarität erhöhen, zugleich aber durch Erniedrigung der effektiven Elektronegativität des Stickstoffs den Doppelbindungsanteil vergrößern. Nach Abbildung 13(c) veranschaulicht, würde eine höhere Elektronendichte am Stickstoff günstigere Werte für die Überlappung der p- und d-Orbitale liefern. Eine Erhöhung der Polarität bedeutet demnach zugleich Verstärkung der Bindung. Diese Annahme erklärt den induktiven Einfluß von Liganden am Stickstoff auf die Lage der P=N-Valenzschwingungsbande in N-Tosyl- und N-Methylphosphazenen.

Der Phenylkern wirkt induktiv als schwacher Akzeptor, jedoch ist auch die mögliche Konjugation mit der P=N-Bindung zu berücksichtigen (vgl. 5.3.1.) Nach der gefundenen Bandenlage scheint eine solche Konjugation die Bindungsstärke der P=N-Doppelbindung beträchtlich zu erhöhen, eine Vermutung, die auch von PHILIPPS, HUNTER und SUTTON¹⁶⁾ aus der Untersuchung des Dipolmoments des P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazens abgeleitet wird. Zum Mechanismus dieser Verstärkung soll hier keine Deutung versucht werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Auskünfte über die P=N-Doppelbindung, da Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode des Periodensystems bisher wenig untersucht sind. Hierzu schienen zwei Wege gangbar: Auswertung physikalischer Daten und Verfolgung charakteristischer Reaktionen. Folgende Beiträge wurden geleistet:

1) Die Ermittlung der Bindungsordnung der P=N-Doppelbindung aus bekannten kalorischen Daten oder aus den Kraftkonstanten der infrarotaktiven P=N-Valenzschwingung spricht für einen angenäherten Bindungsgrad $n = 2$.

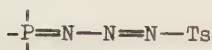
2) In den Vordergrund der präoperativen Untersuchungen wird die in der Literatur nur wenig beachtete Koordinationszahl am Phosphor gerückt, die nach den vorgenommenen Abschätzungen wesentlich die Energiebilanz von Reaktionen an der P=N-Doppelbindung bestimmt. Dazu wird die $sp^3 \rightarrow sp^3d$ -Promovierungsenergie am Phosphor zu etwa 86 kcal/Mol errechnet.

3) Energetisch günstige Additionsreaktionen an Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl drei waren nicht durchzuführen, da die in der Literatur als monomer beschriebenen Oxyphosphazene $R-P(O)=N-R'$ nach eigenen Molekulargewichtsbestimmungen eindeutig dimer sind. Als Ursache der irreführenden Literaturangaben lassen sich Solvolysereaktionen nachweisen.

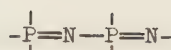
4) Reaktionen an Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl vier scheinen nach den ermittelten Voraussetzungen nur intra-molekular sinnvoll. An dreißig neuen Modellphosphazenen untersuchten wir: Das Phosphazenenazid/Phosphatetrazol-Gleichgewicht, die 1,3-dipolare Addition an Phosphazenenazene sowie die formal hier eingestufte Hydrolyse. Eine Addition konnte in keinem Fall schlüssig bewiesen werden. Erstmals dargestellt wurden folgende Verbindungstypen:



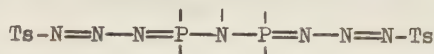
Phosphazenenazide



N-Tosyl-
Phosphatriazdiene



Diphosphazene

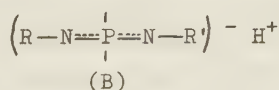
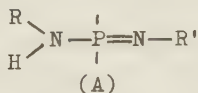


Bis-Phosphatriazdienen

5) Das Scheitern der geplanten Additionsreaktionen führt zur Frage, wie weit Substituenten die Reaktivität der P=N-Doppelbindung beeinflussen. In ausgedehnten IR-Untersuchungen wird zunächst die P=N-Valenzschwingungsfrequenz zugeordnet und zur Kennzeichnung der Substituenteneinflüsse der Masseneffekt näherungsweise eliminiert. Erstaunliches Ergebnis der IR-Analyse ist, daß im Gegensatz zu Substituenten am Stickstoff, welche die Bandenlage stark verschieben, die Substituenten am Phosphor wenig Wirkung zeigen.

Bei dem Umfang des bearbeiteten Themas müssen notwendig viele Fragen offen bleiben. So wären weitere kalorische Daten von N-Tosyl- oder N-Phenyl-phosphazenen wünschenswert. Kinetische Messungen zur Phosphazenenhydrolyse sollten manche Hypothese bestätigen helfen. Das zentrale Problem scheinen jedoch Aussagen über die Weiterleitung von Konjugationseffekten über Phosphoratome zu sein.

Einen ersten Hinweis ergeben die gegenüber den gelben Phosphatriazdienen $-\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$ farblosen Diphosphazene $-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-$. Bei letzteren spricht auch das IR-Spektrum gegen einen Bindungsausgleich; die P=N-Valenzfrequenz erscheint an der gewohnten Stelle. Ein Gleiches gilt für die N-H-aziden Phosphazenamide, deren IR-Spektren nur mit der Struktur (A) in Einklang zu bringen sind.



Ersatz des Amid-Wasserstoffes durch Metall führt zu Anionen, die für den Fall $R = R'$ und bei möglicher Konjugation über den Phosphor vollständigen Ladungsausgleich nach Struktur (B) aufweisen sollten. Die dargestellten Anionen (Versuche 9, 10, 48 und 49) enthält Tabelle 16.

Tabelle 16: Dargestellte Phosphazenamid-Anionen

Nr	Formel	Fp(°C)	dargestellt aus	Ausbeute
IX	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ (\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{Ts})^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	283 (Zers.)	IX + NaOH	88%
XLVIII	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ (\text{Ts}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Ph})^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	297 (Zers.)	XIV + NaOH	30%
XLIX	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ (\text{Ph}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Ph})^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	275 (Zers.)	XXVII + NaOH	67%

Das Salz IX löst sich mit schwach alkalischer Reaktion unbegrenzt in Wasser; XLVIII und XLIX sind in kaltem Wasser unlöslich und ergeben beim Erwärmen der Lösung die Ausgangsphosphazene. Die P=N-Valenzschwingungsfrequenz erscheint wenig verschoben und belegt somit näherungsweise die Konstanz der Kraftkonstanten. Die Hypothese, daß sp^3 -hybridisierter Phosphor in seinen Verbindungen als "Elektronensperre" wirkt, bedarf jedoch noch weiterer Bestätigung.

7. Beschreibung der Versuche

7.1. Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Hier sind nur die Ausgangs- und Vergleichssubstanzen aufgeführt, die in 7.3. ff. nicht gesondert erwähnt werden.

Diphenylphosphortrichlorid (Fp = 206-208°C) entsteht in 87 %iger Ausbeute durch Chlorierung von Diphenylthiophosphonsäure, diese aus Benzol, Phosphorpentasulfid und Aluminiumchlorid¹⁰⁸⁾ in 52 %iger Ausbeute.

Diphenylphosphonsäure (Fp = 194-196°C) wird durch Oxydation von Diphenylthiophosphonsäure mit konzentrierter Salpetersäure in 74 %iger Ausbeute erhalten.

Diphenylphosphonsäure-chlorid (Kp^{0,01} = 164-165°C) entsteht bei Chlorierung der Säure mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid in 85 %iger Ausbeute¹⁰⁸⁾.

Diphenylphosphorchlorid (Kp^{0,01} = 134-138°C) entsteht bei der Disproportionierung von Phenylphosphordichlorid (Kp¹⁰ = 100-102°C) in 45 %iger Ausbeute¹⁰⁹⁾.

Phenylphosphordichlorid gewinnt man durch FRIEDEL-CRAFTS-Synthese aus Benzol und Phosphortrichlorid in 78 %iger Ausbeute¹¹⁰⁾.

Diphenylphosphonsäureamid (Fp = 166-167°C) entsteht durch Reaktion von Diphenylphosphonsäurechlorid mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak in 60 %iger Ausbeute.

N-Bestimmung: 8,655 mg Substanz; 0,510 ml N₂ bei 18°C und 715 Torr
C₁₂H₁₂NOP (217,20) Ber. N 6,45 Gef. N 6,50

Diphenylphosphonsäure-N-methylanilid entsteht nach der folgenden Vorschrift: Zu 7,5 g (70 mMol) frisch destilliertem N-Methylanilin in 50 ml trockenem Benzol werden unter Rühren und Eiskühlung 7,1 g (30 mMol) Diphenylphosphonsäurechlorid in 50 ml Benzol eingetropft. Ausgeschiedenes Hydrochlorid wird

¹⁰⁸⁾ C. STUEBE, W.M. LE SUER und G.R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 (1955).

nach 12 Stunden abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus 1 n Natronlauge/Äthanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle vom Fp = 121-123°C in einer Ausbeute von 1,8 g = 5,9 mMol = 20 % d.Th.

N-Bestimmung: 11,545 mg Substanz; 0,465 ml N₂ bei 18°C und 710 Torr
C₁₉H₁₈NOP (307,34) Ber. N 4,56 Gef. N 4,41

Diphenylphosphonsäure-N-methyltosylamid entsteht durch Umsetzung von Natrium-N-methyltosylamid mit Diphenylphosphonsäurechlorid:

Zu einer Aufschlämmung von 0,55 g einer 50 %igen Natriumhydrid-Suspension in Öl (0,28 g NaH = 11,7 mMol) in 30 ml trockenem Acetonitril wird eine Lösung von 2,3 g (12,4 mMol) N-Methyltosylamid (erhalten durch Methylierung von Tosylchlorid¹¹¹⁾ in 60 %iger Ausbeute; Fp = 76-78°C) in 50 ml Acetonitril getropft und das Gemisch zwei Stunden Rückfluß gekocht. Das gebildete Salz wird abgesaugt, mit Acetonitril gewaschen und bei 10⁻⁴ Torr getrocknet. Ausbeute 2,40 g = 11,6 mMol = 99 % d.Th.

2,16 g (10,4 mMol) Natrium-N-methyl-tosylamid werden in 50 ml trockenem Acetonitril aufgeschlämmt, 2,46 g (10,4 mMol) Diphenylphosphonsäurechlorid eingetropft. Nach 1 1/2-stündigem Rückflußkochen wird vom abgeschiedenen Salz abfiltriert und das nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Öl durch Schütteln mit 0,5 n Natronlauge zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man das Amid vom Fp = 112-114°C in einer Ausbeute von 1,0 g = 2,6 mMol = 25 % d.Th.

109) M.P.BROWN und H.B.SILVER, Chem.and Ind. 1961, 24.

110) B.BUCHNER und L.B.LOCKHART, Org.Synth. 31, 88 (1951).

111) I:REMSEN und C.S.PALMER, Amer.J.8,241 (1886)

C/H-Bestimmung: 3,010 mg Substanz; 6,984 mg CO₂ und 1,431 mg H₂O

N-Bestimmung: 12,653 mg Substanz; 0,415 ml N₂ bei 26°C und
727,5 Torr

C ₂₀ H ₂₀ NO ₃ PS (385,43)	Ber.	C 62,33	H 5,23	N 3,64
	Gef.	C 63,32	H 5,32	N 3,59

N-Brom-tosylamid läßt sich gewinnen nach: 459,5 mg (1,24 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen-amid (XII) werden in trockenem Tetrachlorkohlenstoff neun Stunden mit überschüssigem Brom Rückfluß gekocht, wobei Bromwasserstoff entweicht. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich nach einigen Stunden Kristalle von N-Brom-tosylamid ab, die nach Umkristallisation aus Toluol mit Fp = 186-187°C (Zers.) in einer Ausbeute von 250 mg = 1 mMol = 80 % d.Th. anfallen.

C/H-Bestimmung: 3,524 mg Substanz; 4,422 mg CO₂ und 1,054 mg H₂O

N-Bestimmung: 8,804 mg Substanz; 0,461 ml N₂ bei 25°C und 711 Torr

Molekulargewicht: 80,0 mg Substanz; 20,73 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,039°C

C ₇ H ₈ BrNO ₂ S (250,13)	Ber.	C 33,61	H 3,22	N 5,59
	Gef.	C 34,25	H 3,35	N 5,61
	Mol.Gew.	258		

Tosylazid¹¹²⁾ erhielten wir aus 103,5 g (35,6 mMol) Tosylchlorid in 450 ml Aceton, die bei 0°C mit 36 g Natriumazid in 100 ml Wasser versetzt werden. Nach zweistündigem Rühren gießt man das Gemisch in 900 ml Eiswasser, trennt die sich absetzende Ölschicht ab, löst in Aceton und wäscht mit weiteren 900 ml Eiswasser. Das Produkt wird anschließend über Phosphorpentoxid und Ätznatron im Vakuum getrocknet und destilliert; Kp^{0,01} = 90-95°C; Ausbeute 54 g = 27,4 mMol = 77 % d.Th.

Methylazid entsteht nach DIMROTH und WILICENUS¹¹³⁾ durch Ein-

¹¹²⁾ R. HUISGEN und G. SZEIMIES, mündliche Mitteilung G. SZEIMIES.

¹¹³⁾ O. DIMROTH und W. WILICENUS, Ber. dtsch. Chem. Ges. 38, 1573 (1903)!

tropfen von Dimethylsulfat in eine wäßrige Natriumazid-Lösung. Das flüchtige Azid wird im Stickstoffstrom über Rückflußkühler und Kalziumchlorid-Trockenrohr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage übergetrieben, gewogen und in einer abgemessenen Menge absolutem Äther gelöst; Ausbeute 74 % d.Th.

Lithiumazid entsteht nach HOTH und PYL¹¹⁴⁾ aus Natriumazid und Lithiumchlorid in Äthanol in 56 %iger Ausbeute.

Reinheitsbestimmung: 234,0 mg Lithiumazid werden 15 Minuten zur Zerstörung von Azid mit 2 n Salpetersäure gekocht und das zurückbleibende Chlorid titriert:

234,0 mg Substanz; 0,74 ml n/10 AgNO_3
entsprechend 0,31 mg LiCl = 0,013 %

7.2. Analysenmethoden und Aufnahme der Spektren

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. In phosphorhaltigen Verbindungen liegt der gefundene Kohlenstoffwert häufig außerhalb der üblichen Fehlergrenze von $\pm 0,2$ %. Diese Abweichung wird offensichtlich durch den Phosphor bedingt, wie auch MANN und CHAPLIN⁴⁹⁾ bemerken. Aus diesem Grunde wird nach Möglichkeit eine weitere Analysenmethode herangezogen.

Azid läßt sich in neutraler Lösung mit Silbernitratlösung gegen Kaliumchromat titrieren, wenn man als Puffer pro mMol Azid etwa 100 mg Borax zufügt.

Chlorid neben Azid wird nach Zerstörung des Azids durch 10 bis 15-minütiges Kochen mit 2 n Salpetersäure mit Silbernitrat und Ammoniumrhodanid gegen Ammonium-eisen(III)-sulfat titriert.

Thermische Zersetzungen werden in der Hochvakuumapparatur durchgeführt. Der freigesetzte Stickstoff läßt sich mit einer TOEPLER-Pumpe in einen Apparaturteil geeichten Volumens befördern.

¹¹⁴⁾ W.HOTH und G.PYL, Z.angew.Chem. 42, 888 (1929).

Aus dem abgelesenen Druck p (Torr), dem bekannten Volumen V (ml) und der Temperatur T ($^{\circ}\text{K}$) erhält man nach der allgemeinen Gasgleichung $n = p \cdot V / R \cdot T$ mit der allgemeinen Gaskonstante $R = 62363 \text{ ml} \cdot \text{Torr} / \text{Grad}$ die Molzahl n .

IR-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer Modell 21 mit NaCl-Prisma aufgenommen. Feste Substanzen wurden in Nujol/Hostaflon-Aufschlammung oder als KBr-Preßling vermessen. Für die Aufnahme von Vergleichsspektren diente ein "Infracord"-Doppelstrahl-Spektrophotometer der Firma Perkin-Elmer.

7.3. Versuche zur Darstellung von Phosphazenen mit Phosphor der Koordinationszahl 3

Versuch 1: P-i-Propylamino-N-i-propyloxyphosphazen (I/3).

1) Diäthylamino-phosphoroxy-dichlorid (I/1).

Die Verbindung entsteht in Anlehnung an die von MICHAELIS^{64,65)} gegebene Vorschrift unter folgenden Bedingungen: 293 g (4 Mol) Diäthylamin in 400 ml wasserfreiem Äther werden unter Eis/Kochsalzkühlung zu 1840 g (12 Mol) Phosphoroxychlorid getropft. Der Äther wird abgezogen und das Gemisch 20 Stunden Rückfluß gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Überschüssiges Phosphoroxychlorid wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen; das Produkt selbst destilliert bei $K_p^9 = 95 - 105^\circ\text{C}$. Die Ausbeute betrug 488 g = 2,57 Mol = 64,3 % d.Th.

2) Diäthylamino-phosphoroxy-di-(isopropyl)-amid (I/2).

Zur Lösung von 140 g (2,37 Mol) Isopropylamin in 200 ml wasserfreiem Äther werden unter Eiskühlung 100 g (0,53 Mol) I/1 in 200 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach einstündigem Rühren wird das ausgefallene Isopropylamin-hydrochlorid abgesaugt, vom Filtrat der Äther abgezogen und der Rückstand bei 10^{-4} Torr destilliert. Das Produkt geht unter teilweiser Zersetzung bei $136 - 138^\circ\text{C}$ als klares, dickes Öl über. Ausbeute 88 g = 0,374 Mol = 71 % d.Th.

Statt durch Destillation kann das Produkt folgendermaßen gereinigt werden: Das Reaktionsgemisch wird vor dem Absaugen des Hydrochlorides mit Wasser versetzt, die Ätherschicht einmal mit Wasser und die wäßrige Phase einmal mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Soda getrocknet und der Äther abgezogen.

3) P-Isopropylamino-N-isopropyl-oxyphosphazen (I/3).

12,9 g (54,8 mMol) des Amids I/2 werden im Destillationskolben mit freier Flamme erhitzt und von Zeit zu Zeit rückgewogen, bis die Gewichtsabnahme dem Verlust von 55 mMol Isopropylamin entspricht. Das Destillat wird durch Darstellung des entsprechenden Benzolsulfonamids mit $F_p = 40-42^\circ\text{C}$ jedoch als Diäthylamin

identifiziert, dessen Abspaltung demnach vor der des Isopropylamins bevorzugt ist. Der hinterbleibende teerische Rückstand (9,75 g) erstarrt beim Erkalten und liefert nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol 2,7 g = 16,6 mmol = 30 % d.Th. reines P-Isopropylamino-N-isopropyl-oxyphosphazen (I/3).

C/H-Bestimmung: 3,605 mg Substanz; 5,872 mg CO₂ und 2,950 mg H₂O

N-Bestimmung: 3,415 mg Substanz; 0,554 ml N₂ bei 22°C und 712

Torr

Molekulargewicht: 175,2 mg Substanz; 38,00 g Chloroform;

Siedepunktserhöhung 0,055°C

206,8 mg Substanz; 38,00 g Chloroform;

Siedepunktserhöhung 0,065°C

143,3 mg Substanz; 27,05 g Eisessig;

Gefrierpunktserniedrigung 0,077°C

76,8 mg Substanz; 27,05 g Eisessig;

Gefrierpunktserniedrigung 0,040°C

(C₆H₁₅N₂OP)₂ (324,36) Ber. C 44,44 H 9,32 N 17,28

Gef. C 44,46 H 9,17 N 17,57

Mol.Gew. 325; 324,5; 268; 277

Versuch 2: Thermische Spaltung von Diäthylamino-phosphoroxy-di-(n-butyl)-amid (II/1).

1) Diäthylamino-phosphoroxy-di-(n-butyl)-amid (II/1).

Das Triamid II/1 entsteht analog Versuch 1/2 durch Reaktion von 90 g (1,2 Mol) n-Butylamin mit 57 g (0,3 Mol) Diäthylaminophosphoryldichlorid (I/1) in einer Ausbeute von 70 g = 0,27 Mol = 88,7 % d.Th.

N-Bestimmung: 6,585 mg Substanz; 0,944 ml N₂ bei 27°C und 723 Torr

C₁₂H₃₀N₃OP (263,16) Ber. N 15,97 Gef. N 15,52

2) Thermische Spaltung von II/1.

Beim Versuch, das Triamid II/1 zu destillieren, zersetzt es sich bei 180°C Badtemperatur unter Abspaltung von Diäthylamin

(vgl. Versuch 1/3) zu einer zwiebackartigen Masse, die in allen gebräuchlichen inerten Lösungsmitteln unlöslich ist. Selbst dreistündige Heißeextraktion mit Benzol ändert den ermittelten Stickstoffgehalt nicht. Eine Auflösung läßt sich nur beim Kochen in Wasser, Methanol und Äthanol erreichen, mit denen es offenbar reagiert (Nähere Angaben hierzu vgl. Versuch 5). Darstellung und Stickstoffanalyse weisen auf ein durch Nebenreaktionsprodukte verunreinigtes P-Butylamino-N-n-butyl-oxyphosphazen ((C H)
(C₄H₉)NH-P(O)-N-C₄H₉)_x (II/2).

N-Bestimmung: 6,158 mg Substanz; 0,792 ml N₂ bei 27°C und 712 Torr
C₈H₁₉N₂OP (190,23) Ber. N 14,73 Gef. N 13,71

Versuch 3: Thermische Spaltung von Dimethylamino-phosphoroxy-di-(n-propyl)-amid (III/2).

1) Dimethylamino-phosphoroxy-dichlorid (III/1).

Analog Versuch 1/1 entsteht III/1 aus 424 g (2,76 Mol) Phosphoroxytrichlorid und 31,1 g (0,69 Mol) Dimethylamin in einer Ausbeute von 87,8 g = 0,54 mMol = 78,2 % d.Th.

2) Dimethylamino-phosphoroxy-di-(n-propyl)-amid (III/2).

Analog Versuch 1/2 entsteht III/2 aus 45 g (0,76 Mol) Isopropylamin und 30 g (0,185 Mol) III/1 in einer Ausbeute von 35,3 g = 0,17 Mol = 92 % d.Th.

3) Thermische Spaltung von III/2.

35,3 g (0,17 Mol) III/2 werden mit freier Flamme vorsichtig erhitzt, dabei destilliert Dimethylamin in die gekühlte Vorlage. Aus dem schwarzbraunen, teerigen Rückstand (24,3 g) läßt sich kein definiertes Produkt isolieren.

Versuch 4: Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Diäthylamino-(n-propyl)-amino-phosphoroxychlorid.

1) Diäthylamino-phosphoroxy-di-(n-propyl)-amid (IV/1).

IV/1 (Kp^{0,1} = 159-168°C) entsteht analog Versuch 1/2 aus 57 g

(0,3 Mol) Diäthylaminophosphoroxy-dichlorid (I/1) und 71 g (1,2 Mol) n-Propylamin in 250 ml Äther in einer Ansbeute von 42,6 g = 0,18 Mol = 60 % d.Th.

2) Diäthylamino-(n-propyl)-amino-phosphoroxychlorid (IV/2).

23,5 g (0,1 Mol) IV/1 und 19 g (0,1 Mol) Diäthylaminophosphoroxychlorid (I/1) werden in 50 ml trockenem Dibutyläther kurz aufgekocht. Das beim Abkühlen abgeschiedene klare, gelbliche Öl wird abgetrennt, dreimal mit trockenem Diäthyläther ausgeschüttelt und bei 10^{-2} Torr von anhaftendem Lösungsmittel befreit; Ausbeute 23 g = 108 mMol = 54 % d.Th.

N-Bestimmung: 8,499 mg Substanz; 1,039 ml N_2 bei $22^{\circ}C$ und 711 Torr
 $C_7H_{18}ClN_2OP$ (212,67) Ber. N 13,17 Gef. N 13,23

3) Chlorwasserstoff-Abspaltung aus IV/2.

Zu einer Lösung von 16,1 g (75 mMol) IV/1 in 100 ml Methylenchlorid werden bei $-30^{\circ}C$ 8,0 g (79 mMol) Triäthylamin in 100 ml Methylenchlorid gegeben und das Gemisch unter Stickstoff 15 Stunden gerührt. Abgeschiedenes Aminhydrochlorid (7,4 g = 71 % d.Th.) wird abgesaugt. Aus dem Filtrat läßt sich neben undefinierten braunen Ölen nur eine geringe Menge Ausgangsprodukt isolieren.

N-Bestimmung: 9,053 mg Substanz; 11,30 ml N_2 bei $25^{\circ}C$ und 707 Torr
 $C_7H_{18}ClN_2OP$ (212,67) Ber. N 13,17 Gef. N 13,30

Versuch 5: P-Diäthylamino-N-(i-propyl)-oxyphosphazen (V/2).

1) Diäthylamino-(i-propyl)-amino-phosphoroxychlorid (V/1).

13,6 g (58 mMol) Diäthylamino-phosphoroxy-dichlorid (I/1) und 11,0 g (58 mMol) Diäthylamino-phosphoroxy-di-(i-propyl)-amid (I/2) werden zwei Minuten in trockenem Dibutyläther gekocht und das abgeschiedene gelbliche Öl abgetrennt. Die ätherische Schicht liefert nach weiteren 10 Minuten Rückflußkochen ein braunschwarzes Öl. Zweimalige Destillation bei 10^{-4} Torr der vereinigten Öle

ergibt unter teilweiser Zersetzung farbloses V/1 mit $K_p^{0,0001} = 114-118^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 5,2 g = 24,5 mMol = 21 % d.Th.

Cl-Bestimmung: 552,9 mg Substanz; 27,33 ml n/10 AgNO_3

N-Bestimmung: 5,214 mg Substanz; 0,608 ml N_2 bei 26°C und 718 Torr

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{OP}$ (212,67) Ber. Cl 16,67 N 13,17

Gef. Cl 17,53 N 12,57

Bei längerem Stehen sowie beim Erhitzen polymerisiert V/1 unter Abscheidung von Diäthylaminhydrochlorid.

2) P-Diäthylamino-N-(i-propyl)-oxyphosphazene (V/2).

V/1 spaltet mit Triäthylamin Chlorwasserstoff ab, es entsteht V/2. Die verlustreiche Destillation von V/1 umgeht die folgende Vorschrift:

19 g (0,1 Mol) Diäthylamino-phosphoroxo-dichlorid (I/1) und 23,5 g (0,1 Mol) Diäthylamino-phosphoroxo-di-(i-propyl)-amid (I/2) werden in 100 ml absolutem Benzol eine halbe Stunde Rückfluß gekocht und das Gemisch nach Erkalten mit 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin versetzt. Das sofort ausfallende Triäthylaminhydrochlorid wird nach weiterem halbstündigem Rückflußkochen abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein braunes Öl zurück, das nach einigen Stunden farblose Nadeln abscheidet, die nach Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Triäthylamin einen Fp $= 91-92^\circ\text{C}$ zeigen; Ausbeute 3 g = 8,5 mMol = 8,5 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 3,388 mg Substanz; 5,950 mg CO_2 und 2,900 mg H_2O

N-Bestimmung: 6,400 mg Substanz; 0,948 ml N_2 bei 29°C und 720 Torr

Molekulargewicht: 167,2mg Substanz; 20,72 g Eisessig;

Gefrierpunktserniedrigung $0,090^\circ\text{C}$

216,5mg Substanz; 17,60 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung $0,175^\circ\text{C}$

182,8mg Substanz; 17,40 g Benzol;

Siedepunkterhöhung $0,081^\circ\text{C}$

$(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP})_2$ (352,40) Ber. C 47,71 H 9,72 N 15,90

Gef. C 47,93 H 9,58 N 15,86

Mol.Gew. 349,5; 344,5; 328

Versuch 6: Solvolysereaktionen von P-n-Butylamino-N-butyl-oxy-phosphazen (II/2).

Das polymere Phosphazen II/2 (Versuch 2) wird je fünf Minuten in Wasser, Methanol oder Äthanol gekocht, wobei es sich fast vollständig löst. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 10^{-4} Torr getrocknet.

1) Hydrolyse.

Die Stickstoffanalyse des Hydrolyseproduktes entspricht dem Wert für Di-(n-butyl)-amino-phosphonsäure (VI/1).

N-Bestimmung: 8,523 mg Substanz; 1,038 ml N_2 bei $27^{\circ}C$ und 713 Torr
 $C_8H_{21}N_2O_2P$ (208,24) Ber. N 13,45 Gef. N 13,00

2) Methanolyse.

Das Reaktionsprodukt ist nach Stickstoffanalyse der Di-(n-butyl)-amino-phosphonsäure-methylester (VI/2).

N-Bestimmung: 5,527 mg Substanz; 0,655 ml N_2 bei $27^{\circ}C$ und 717 Torr
 $C_9H_{23}N_2O_2P$ (250,28) Ber. N 12,60 Gef. N 12,91

3) Äthanolyse.

Hier entsteht analog der Äthylester VI/3.

N-Bestimmung: 6,450 mg Substanz; 0,721 ml N_2 bei $26^{\circ}C$ und 716 Torr
 $C_{10}H_{25}N_2O_2P$ (236,30) Ber. N 11,86 Gef. N 12,02

7.4. Darstellung von N-Tosyl-phosphazenen

Versuch 7: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-chlorid (VII).

1) Aus Diphenyl-phosphortrichlorid und Tosylamid.

26,0 g (89 mMol) Diphenyl-phosphortrichlorid und 15,3 g (89 mMol) Tosylamid werden in 350 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 6 Stunden Rückfluß gekocht und der entweichende Chlorwasserstoff über festem Ätzkali aufgefangen. Die Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß heiß filtriert; beim Erkalten scheidet sich VII als bald kristallisierendes Öl ab. Die Fällung wird durch Zugabe von 100 ml trockenem Petroläther vervollständigt; Ausbeute 32,5 g = 83,5 mMol = 93,5 % d.Th.

2) Aus Diphenylchlorphosphin und Tosylazid.

Zu 0,958 g (4,58 mMol) Tosylazid in 20 ml trockenem Äther werden bei Zimmertemperatur unter Rühren 1,071 g (4,86 mMol) Diphenylchlorphosphin in 20 ml trockenem Äther gegeben. Die sofort einsetzende mäßige Gasentwicklung ist nach etwa vier Stunden beendet. Aus dem anfangs klaren Filtrat scheidet sich VII bald in farblosen Kristallen mit $F_p = 106-108^\circ\text{C}$ (CCl_4) ab; Ausbeute 1,63 g = 4,18 mMol = 86 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 3,701 mg Substanz; 7,965 mg CO_2 und 1,406 mg H_2O

Cl-Bestimmung: 311,2 mg Substanz; 7,83 ml n/10 AgNO_3

N-Bestimmung: 9,100 mg Substanz; 0,308 ml N_2 bei 26°C und 709 Torr

Molekulargewicht: 128,1 mg Substanz; 20,1 g Methylenchlorid;

Siedepunkterhöhung $0,043^\circ\text{C}$

67,4 mg Substanz; 20,1 g Methylenchlorid;

Siedepunkterhöhung $0,021^\circ\text{C}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClNO}_2\text{PS}$ (389,85) Ber. C 58,54 H 4,39 Cl 9,10 N 3,59

Gef. C 58,73 H 4,25 Cl 8,94 N 3,61

Mol.Gew. 385: 414

Versuch 8: Diphenylphosphonsäure-tosylamid (VIII)

Das Chlorid VII wandelt sich beim Stehen an feuchter Luft langsam, schneller beim Erwärmen in wasserkaltigem Tetrachlor-

Kohlenstoff quantitativ in VIII um, das bei Umkristallisation aus wäbrigem Äthanol lange, derbe Nadeln mit $F_p = 217-218^\circ\text{C}$ liefert, löslich in 2n Ammoniaklösung.

C/H-Bestimmung: 5,305 mg Substanz; 11,924 mg CO_2 und 2,262 mg H_2O

N-Bestimmung: 6,990 mg Substanz; 0,233 ml N_2 bei 23°C und 706 Torr

Molekulargewicht: 135,3 mg Substanz; 21,60 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,043^\circ\text{C}$

91,3 mg Substanz; 21,60 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,030^\circ\text{C}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{PS}$ (371,40) Ber. C 61,44 H 4,88 N 3,77

Gef. C 61,34 H 4,77 N 3,57

Mol.Gew. 379; 366

Versuch 9: Natriumsalz des Diphenylphosphonsäure-tosylamids (IX)

Das Amid VIII zeigt in wäbriger Lösung einen $\text{pH} = 7-8$ und läßt sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren: 0,892 g (2,40 mMol) VIII in 50 ml Äthanol gelöst, verbrauchen 24,37 ml n/10 NaOH = 2,44 mMol. Das beim Eindunsten der Lösung als weißes Pulver zurückbleibende Natriumsalz IX besitzt nach Waschen mit wenig eiskaltem Alkohol einen $F_p = 280-283^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 0,820 g = 2,1 mMol = 88% d.Th.

N-Bestimmung: 9,066 mg Substanz; 0,304 ml N_2 bei 22°C und 726 Torr

$\text{NaC}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{PS}$ (393,39) Ber. N 3,56 Gef. N 3,71

Versuch 10: Silbersalz des Diphenylphosphonsäure-tosylamids (X)

Beim Versetzen der schwach salpetersauren wäbrigen Lösung des Natriumsalzes IX mit Silbernitratlösung fällt das unlösliche Silbersalz X aus: 1,554 mg (0,395 mMol) IX werden mit überschüssiger n/10 Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag im Filtertigel gesammelt und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Waaage 183,6 mg = 0,384 mMol = 97,2 % d.Th.

N-Bestimmung: 8,021 mg Substanz; 0,221 ml N₂ bei 26°C und 712 Torr
AgC₁₉H₁₇NO₃PS (478,28) Ber. N 2,92 Gef. N 2,94

Versuch 11: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenen-aziridin (XI).

Zur Lösung von 0,62 g (14 mMol) Äthylenimin und 1,62 g (16 mMol) Triäthylamin in 100 ml trockenem Benzol werden unter Eiskühlung und Rühren 4,18 g (10,7 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) in 100 ml trockenem Benzol langsam eingetropft. Nach 12 Stunden wird von Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und aus wäbrigem Methanol umkristallisiert; Fp = 153-154°C und Ausbeute 3,85 g = 9,7 mMol = 91 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 6,272 mg Substanz; 14,527 mg CO₂ und 3,029 mg H₂O

N-Bestimmung: 10,778 mg Substanz; 0,681 ml N₂ bei 23°C und 709 Torr

C₂₁H₂₁N₂PO₂S (396,46) Ber. C 63,63 H 5,34 N 7,07

Gef. C 63,22 H 5,40 N 6,80

Versuch 12: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenenamid (XII).

In die eisgekühlte Lösung von 8,15 g (20,9 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) in 100 ml trockenem Chloroform wird bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet. Nach zwölfstündigem Stehen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: Lange Nadeln mit Fp = 139-140°C; Ausbeute: 4,8 g = 13,0 mMol = 62 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 3,880 mg Substanz; 8,769 mg CO₂ und 1,733 mg H₂O

N-Bestimmung: 5,557 mg Substanz; 0,387 ml N₂ bei 25°C und 710 Torr

Molekulargewicht: 146,1 mg Substanz; 20,00 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,051°C

105,3 mg Substanz; 20,00 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,038°C

C₁₉H₁₉N₂O₂PS (370,419) Ber. C 61,61 H 5,17 N 7,56

Gef. C 61,86 H 5,00 N 7,45

Mol.Gew. 373; 361

Versuch 13: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenenhydrazid (XIII).

5,0 g (12,8 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) in 10 ml trockenem Methylenchlorid werden mit 1 g (31 mMol) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Ausgefallenes Hydrazin-hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und das hinterbleibende XIII bis zum Fp = 157-160°C zweimal aus wäbrigem Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 3,6 g = 9,4 mMol = 73 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,304 mg Substanz; 9,312 mg CO₂ und 2,054 mg H₂O
N-Bestimmung: 6,742 mg Substanz; 0,659 ml N₂ bei 25°C und 713 Torr
Molekulargewicht: 88,6 mg Substanz; 21,90 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,028°C
82,0 mg Substanz; 21,90 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,025°C

C₁₉H₂₀N₃O₂PS (385,435) Ber. C 59,21 H 5,23 N 10,90
Gef. C 59,04 H 5,34 N 10,50
Mol.Gew. 376; 390

Versuch 14: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenenanilid (XIV).

In die eisgekühlte Lösung von 6,0 ml (5,83 g = 64 mMol) über Ätzkali destillierten Anilins in 50 ml trockenem Benzol werden unter Rühren 7,00 g (18 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) in 80 ml trockenem Benzol langsam eingetropft. Nach 12 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Methanol aufgeköcht und heiß filtriert. Nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich XIV beim Erkalten in langen Nadeln mit Fp = 202-204°C aus; Ausbeute 4,7 g = 9,9 mMol = 55 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 5,498 mg Substanz; 13,495 mg CO₂ und 2,534 mg H₂O
N-Bestimmung: 10,818 mg Substanz; 0,708 ml N₂ bei 25,5°C und 722 Torr
Molekulargewicht: 129,4 mg Substanz; 26,50 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,027°C
127,2 mg Substanz; 26,50 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,028°C

$C_{25}H_{23}N_2O_2PS$ (446,517) Ber. C 67,25 H 5,19 N 6,27
Gef. C 66,96 H 5,16 N 6,00
Mol.Gew. 470; 446

Versuch 15: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazentosylamid (XV).

Zur Lösung von 4,5 g (26,2 mMol) Tosylamid und 4 ml (2,91 g = 28,8 mMol) Triäthylamin in 50 ml trockenem Benzol werden 9,7 g (25 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) in 150 ml Benzol unter Rühren eingetropft. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Filtrat und Waschlösung werden vereinigt, das Lösungsmittel abgezogen und das rohe XV mehrmals aus trockenem Alkohol bis zum Fp = 203 - 205°C umkristallisiert; Ausbeute 2,5 g = 4,8 mMol = 20 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 5,397 mg Substanz; 11,861 mg CO_2 und 2,302 mg H_2O

N-Bestimmung: 12,366 mg Substanz; 0,603 ml N_2 bei 27°C und 706 Torr

$C_{26}H_{24}N_2O_4PS_2$ (524,61) Ber. C 59,53 H 4,80 N 5,34
Gef. C 59,97 H 4,77 N 5,27

Versuch 16: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazene-äthylester (XVI).

1) Aus P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid mit Natriumäthylat.

0,5 g (21,7 mMol) Natrium werden in 100 ml absolutem Äthanol gelöst und zur Lösung 8,15 g (21,0 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII) unter Rühren portionsweise zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und ausgeschleudertes Natriumchlorid abfiltriert. Das Filtrat liefert nach Abziehen des Lösungsmittels ein unreines Öl, aus dem sich durch Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol XVI in großen Tafeln mit Fp = 98-99°C gewinnen läßt; Ausbeute 5,1 g = 12,8 mMol = 61 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,341 mg Substanz; 10,035 mg CO_2 und 2,135 mg H_2O

N-Bestimmung: 10,519 mg Substanz; 0,328 ml N_2 bei 23°C und 713,5 Torr

Molekulargewicht; 272,1 mg Substanz; 31,2 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,053°C
174,6 mg Substanz; 31,2 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,038°C

$C_{21}H_{22}NO_3PS$ (399,457) Ber. C 63,15 H 5,55 N 3,51
Gef. C 63,05 H 5,50 N 3,38
Mol.Gew. 426; 382

2) Aus Diphenyl-äthoxy-phosphin und Tosylazid.

In einem Vorversuch wurde eine ätherische Lösung von Diphenyl-äthoxy-phosphin mit überschüssigem Tosylazid versetzt. Nach Beendigung der sofort einsetzenden stürmischen Gasentwicklung bleibt beim Eindampfen der klaren Lösung XVI zurück, das aus Äthanol umkristallisiert, einen Fp = 98-99°C aufweist und mit dem nach 1) gewonnenen XVI keine Schmelzpunktsdepression ergibt.

Versuch 17: P-Triphenyl-N-tosyl-phosphazen (XVII).

Das Phosphazen XVII entsteht nach MANN und CHAPLIN⁴⁹⁾ aus Chloramin T und Triphenylphosphin in 33 %iger Ausbeute; Fp = 193-194°C (Literaturwert⁴⁹⁾: 187°C)

C/H-Bestimmung: 4,468 mg Substanz; 11,370 mg CO₂ und 1,895 mg H₂O
3,669 mg Substanz; 9,179 mg CO₂ und 1,769 mg H₂O
N-Bestimmung: 9,462 mg Substanz; 0,286 ml N₂ bei 26°C und 711 Torr
Molekulargewicht: 52,4 mg Substanz; 23,8 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,013°C

$C_{25}H_{22}NO_2PS$ (431,50) Ber. C 69,59 H 5,14 N 3,25
Gef. C 71,06 H 4,86 N 3,23
C 68,27 H 5,39
Mol.Gew. 441

Bei der Darstellung von XVII fällt meist als Nebenprodukt eine Verbindung mit Fp = 127-129°C an, deren Struktur nicht aufgeklärt wurde. Die Analysenwerte entsprechen eigenartigerweise den oben für XVII berechneten.

C/H-Bestimmung: 6,903 mg Substanz; 17,586 mg CO₂ und 3,254 mg H₂O

N-Bestimmung: 12,644 mg Substanz; 0,405 ml N₂ bei 28°C und 724

Torr

Gef. C 69,54 H 5,28 N 3,38

Molekulargewichtsbestimmungen in Methylenchlorid ergeben dagegen keine konstanten Werte.

Versuch 18: P-Trichlor-N-tosyl-phosphazen (XVIII).

Das Phosphazen XVIII wird nach KIRSANOW⁸⁴⁾ durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentachlorid und Tosylamid bei 125°C hergestellt. Die Ausbeute beträgt 75 % d.Th., der Fp = 101-103°C aus Tetrachlorkohlenstoff (Literaturwert⁸⁴⁾: 106°C).

N-Bestimmung: 15,864 mg Substanz; 0,637 ml N₂ bei 26°C und 719 Torr

Molekulargewicht: 232,7 mg Substanz; 15,1 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung 0,245°C

117,0 mg Substanz; 15,1 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung 0,104°C

C₇H₇Cl₃NO₂PS (306,553) Ber. N 4,57 Gef. N 4,44

Mol.Gew. 322; 381

7.5. Darstellung von N-Phenyl- und N-Methyl-phosphazenen

Versuch 19: P-Diphenyl-chloro-N-methyl-phosphazenium-chlorid (XIX).

40,5 g (139 mMol) Diphenylphosphortrichlorid und 9,4 g (139 mMol) Methylammoniumchlorid werden in 150 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 3 ml Nitrobenzol 4 1/2 Stunden Rückfluß gekocht. Entstehender Chlorwasserstoff wird in einem langsamen, trockenen Stickstoffstrom weggeführt. Das sich abscheidende bräunliche Öl wird von der Lösung abgetrennt und durch Schütteln mit trockenem Benzol und anschließend Äther zur Kristallisation gebracht. Das weiße, pulverige und anfeuchter Luft schnell zerfließende XIX entsetzt in einer Rohausbeute von 31,4 g = 110 mMol = 79 % d.Th.

Zur Reinigung wird das Chlorid in Methylenchlorid gelöst, etwa die gleiche Menge Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und die Lösung im Vakuum langsam eingeengt. Es scheiden sich bald reichlich farblose Kristalle aus vom Fp = 146-148°C

C/H-Bestimmung: 2,542 mg Substanz; 5,005 mg CO₂ und 1,175 mg H₂O

Cl-Bestimmung: 50,40 mg Substanz; 3,55 ml n/10 AgNO₃

N-Bestimmung: 7,042 mg Substanz; 0,317 ml N₂ bei 19°C und 727 Torr

Molekulargewicht: 235 mg Substanz; 26,2 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,077°C

C ₁₃ H ₁₄ Cl ₂ NP (286,14)	Ber.	C 54,55	H 4,89	Cl 24,78	N 4,90
	Gef.	C 53,73	H 5,17	Cl 24,81	N 5,03
	Mol.Gew.	304			

Beim Kochen von XIX mit Kalilauge entsteht Diphenylphosphonsäure (Mischschmelzpunkt 196°C).

Versuch 20: Diphenyl-di-(n-propyl)-amino-phosphin (XX).

In eine Lösung von 11,0 g (50 mmol) Diphenylchlorphosphin in 15 ml trockenem Benzol werden unter Rühren und Eiskühlung 12,5 g (125 mmol) Di-n-propylamin in 20 ml trockenem Benzol eingetropft. Nach 12 Stunden wird von vom ausgeschiedenen Aminhydrochlorid abgesaugt, das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl bei 10⁻² Torr aus einem Bad von 150°C destilliert. Man erhält XX mit Kp^{0,01} = 108-109°C in einer Ausbeute von 7,5 g = 26 mmol = 52 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 6,635 mg Substanz; 18,212 mg CO₂ und 4,900 mg H₂O

N-Bestimmung: 4,498 mg Substanz; 0,211 ml N₂ bei 21°C und 713 Torr

C ₁₈ H ₂₄ NP (285,37)	Ber.	C 75,77	H 8,41	N 4,91
	Gef.	C 74,90	H 8,26	N 5,10

Versuch 21: Diphenyl-anilino-phosphin (XXI).

Zu 11,6 g (125 mmol) über Kaliumhydroxid destilliertem Anilin in 100 ml trockenem Äther werden in Stickstoffatmosphäre und unter

Rühren 11,0 g (50 mMol) Diphenylchlorphosphin in 50 ml trockenem Äther eingetropt. Nach 12 Stunden wird vom Anilinhydrochlorid abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und XXI durch Schütteln mit wenig Benzol und Petroläther zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute beträgt 10,4 g = 37,6 mMol = 75 % d.Th. mit einem Fp = 68-70°C.

C/H-Bestimmung: 5,604 mg Substanz; 15,752 mg CO₂ und 2,817 mg H₂O
N-Bestimmung: 11,398 mg Substanz; 0,524 ml N₂ bei 28°C und 728 Tor.

C ₁₈ H ₁₆ NP (277,30)	Ber. C 77,96	H 5,82	N 5,05
	Gef. C 76,70	H 5,63	N 4,99

Beim Schütteln des abfiltrierten Anilinhydrochlorides mit Wasser bleibt als Nebenprodukt N- Bis-(diphenylphosphor)-anilin (XXII) mit Fp = 163-165°C zurück (vgl. Versuch 22).

Versuch 22: N-Bis-(diphenylphosphor)-anilin (XXII).

In eine Lösung von 2,4 g (25 mMol) Anilin und 7,6 g (75 mMol) Triäthylamin in 100 ml Äther wird eine Lösung von 11,0 g (50 mMol) Diphenylchlorphosphin in 50 ml Äther eingetropt und das Gemisch 2 Stunden Rückfluß gekocht. Der abfiltrierte Niederschlag wird dreimal mit je 50 ml warmem Äther extrahiert. Aus den Ätherlösungen erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufkochen des Rückstandes mit trockenem Benzol XXII als weißes Pulver vom Fp = 163-165°C in einer Ausbeute von 5,9 g = 12,6 mMol = 50 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,680 mg Substanz; 13,219 mg CO₂ und 2,248 mg H₂O
N-Bestimmung: 10,648 mg Substanz; 0,304 ml N₂ bei 26°C und 731 Tor

C ₃₀ H ₂₅ NP ₂ (461,46)	Ber. C 78,08	H 5,42	N 3,04
	Gef. C 77,08	H 5,38	N 3,13

Versuch 23: Diphenyl-(N-methyl-tosyl)-amino-phosphin (XXIII).

6,09 g (32,9 mMol) N-Methyl-tosylamid und 4,0 g (39,4 mMol) Triäthylamin in 50 ml Benzol werden in Stickstoffatmosphäre un-

ter Rühren mit 7,26 g (32,9 mMol) Diphenylchlorphosphin in 20 ml Benzol verstopft. Triäthylaminhydrochlorid wird nach 12 Stunden abfiltriert, vom Filtrat das Benzol abgezogen und das hinterbleibende gelbliche Öl mit Petroläther geschüttelt, bis sich weißes, pulveriges XXIII mit $F_p = 104-105^\circ\text{C}$ (Äthanol) in einer Ausbeute von 3,88 g = 10,5 mMol = 64 % d.Th. ausscheidet.

C/H-Bestimmung: 6,744 mg Substanz; 16,025 mg CO_2 und 3,322 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}$ (369,41)	Ber. C 64,45	H 5,72
	Gef. C 64,87	H 5,51

Versuch 24: Diphenyl-äthoxy-phosphin (XXIV).

Die Verbindung wurde nach ARBUZOW¹¹⁵⁾ durch Umsetzung von festem Natriumäthylat mit Diphenylchlorphosphin in Äther dargestellt. Das farblose Öl mit $K_p^{0,01} = 135-137^\circ\text{C}$ (Literaturwert¹⁾): $K_p^{14} = 179^\circ\text{C}$ entsteht in 55 %iger Ausbeute.

C/H-Bestimmung: 4,429 mg Substanz; 11,725 mg CO_2 und 2,562 mg H_2O
2,192 mg Substanz; 5,840 mg CO_2 und 1,132 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OP}$ (230,24)	Ber. C 73,87	H 6,57
	Gef. C 72,27	H 6,47
	72,70	5,78

Versuch 25: P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazen (XXV).

XXX wird nach der Vorschrift von STAUDINGER⁴⁶⁾ durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Phenylazid in Äther dargestellt. Gelbliche Tafeln mit $F_p = 131-132^\circ\text{C}$ (Literaturwert: $131-132^\circ\text{C}$) in 85 %iger Ausbeute.

Versuch 26: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-di-(n-propyl)-amid (XXXVI).

3,5 g (12,3 mMol) Diphenyl-di-(n-propyl)-amino-phosphin (XX,

¹¹⁵⁾ A. ARBUZOW, J. Russ. chem. Ges. 42, 395 (1910) (ref. C. 1910/II, 453).

Versuch 20) in 30 ml Äther werden unter Rühren mit 1,45 g (12,3 mMol) Phenylazid in 20 ml Äther vereinigt. Langsam entwickelt sich Gas. Nach 24 Stunden wird von der klaren Lösung das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl durch Reiben unter Petroläther zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhält man XXXVI in langen Nadeln vom Fp = $71-72^{\circ}\text{C}$ in einer Ausbeute von 3,00 g = 8,0 mMol = 65 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 5,427 mg Substanz; 15,227 mg CO_2 und 3,748 mg H_2O

N-Bestimmung: 9,468 mg Substanz; 0,646 ml N_2 bei 25°C und 712 Torr

Molekulargewicht: 171,2 mg Substanz; 19,54 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,064^{\circ}\text{C}$

224,0 mg Substanz; 19,54 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,083^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (376,48) Ber. C 76,57 H 7,77 N 7,44

Gef. C 76,58 H 7,80 N 7,32

Mol.Gew. 356; 359

Versuch 27: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-anilid (XXVII).

10,2 g (36,8 mMol) Diphenylanilinophosphin (XXI, Versuch 21) in 30 ml Äther reagieren unter Rühren mit 4,40 g (37,0 mMol) Phenylazid, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt, der sich unter kräftiger Gasentwicklung bald weiß färbt. Nach 12-stündigem Rühren wird abfiltriert und der Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält lange Nadeln vom XXVII mit Fp = $178-179^{\circ}\text{C}$ in einer Ausbeute von 11,2 g = 30,2 mMol = 83 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,961 mg Substanz; 14,076 mg CO_2 und 2,491 mg H_2O

N-Bestimmung: 6,315 mg Substanz; 0,446 ml N_2 bei 27°C und 722 Torr

Molekulargewicht: 124,3 mg Substanz; 30,2 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,029^{\circ}\text{C}$

170,7 mg Substanz; 30,2 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung $0,039^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (368,41) Ber. C 78,18 H 5,62 N 7,60

Gef. C 77,45 H 5,72 N 7,63

Mol.Gew. 370; 375

Versuch 28: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-(N'-methyltosyl)-amid (XXVIII).

Zu einer Suspension von 1,20 g (3,25 mMol) Diphenyl-(N-methyltosylamino)-phosphin (XXIII, Versuch 23) in 20 ml Äther werden 0,39 g (3,25 mMol) Phenylazid in 20 ml Äther zugefügt und das Gemisch 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, wobei sich langsam Stickstoff entwickelt. Nach Abziehen des Äthers wird der gelblich-schmierige Rückstand mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Petroläther und aus Äthanol liefert reines XXVIII vom Fp 119-120°C mit einer Ausbeute von 110 mg = 0,24 mMol = 7,5 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 3,064 mg Substanz; 7,567 mg CO₂ und 1,439 mg H₂O

N-Bestimmung: 8,550 mg Substanz; 0,472 ml N₂ bei 24°C und 712,5 Torr

C ₂₆ H ₂₅ N ₂ O ₂ PS (460,52)	Ber.	C 67,19	H 5,42	N 6,08
	Gef.	C 67,40	H 5,26	N 5,95

Versuch 29: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-äthylester (XXXIX).

Zu einer Lösung von 1,3 g (5,6 mMol) Diphenyläthoxyphosphin (XXIV, Versuch 24) in 30 ml Äther werden in Stickstoffatmosphäre 0,8 g (6,7 mMol) Phenylazid in 30 ml Äther unter Rühren eingetropft. Nach etwa 10 Minuten ist die kräftige Gasentwicklung beendet. Der Äther wird im Vakuum abgezogen und der halbfeste Rückstand durch Rühren mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther liefert XXXIX vom Fp = 66-68°C in einer Ausbeute von 0,8 g = 2,5 mMol = 45 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,805 mg Substanz; 13,136 mg CO₂ und 2,660 mg H₂O

N-Bestimmung: 7,671 mg Substanz; 0,321 ml N₂ bei 24°C und 718 Torr

C ₂₀ H ₂₀ NOP (321,35)	Ber.	C 74,75	H 6,27	N 4,36
	Gef.	C 74,63	H 6,19	N 4,55

Versuch 30: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazenchlorid (XXX).

Zu einer eisgekühlten Lösung von 16,0 g (72,5 mMol) Diphenylchlorphosphin in 50 ml absolutem Äther werden unter Rühren 8,6 g (72,5 mMol) Phenylazid in 50 ml Äther eingetropft. Unter Stick-

stoffentwicklung fällt das Produkt in weißen Flocken aus. Nach 12 Stunden wird der Äther abgezogen und der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff weiß gelöst. Beim Kühlen der Lösung in Eis/Kochsalz scheiden sich unreine Anteile ab, die unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert werden. Aus dem gekühlten Filtrat wird das Produkt dann langsam mit hochsiedendem Petroläther ausgefällt. Alle Operationen sind unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Im direkten Sonnenlicht färbt sich XXX rot; Fp = 96-97°C, Ausbeute 20,5 g = 65 mMol = 87 % d.Th.

C/H-Bestimmung; 3,611 mg Substanz; 9,195 mg CO₂ und 1,638 mg H₂O

Cl-Bestimmung: 127,5 mg Substanz; 4,13 ml n/10 AgNO₃

N-Bestimmung: 14,890 mg Substanz; 0,535 ml N₂ bei 23°C und 723 Torr

Molekulargewicht: 185,3 mg Substanz; 22,87 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,071°C

186,2 mg Substanz; 22,87 g Methylenchlorid;

Siedepunktserhöhung 0,068°C

C₁₈H₁₅ClNP (311,76)

Ber. C 69,35 H 4,85 Cl 11,40 N 4,49

Gef. C 69,49 H 5,08 Cl 11,51 N 3,94

Mol.Gew. 297; 311

Versuch 31: Diphenylphosphonsäureanilid (XXXI).

Das Chlorid XXX wandelt sich anfeuchter Luft schnell in XXXI mit Fp = 244-245°C (aus wäbrigem Äthanol) um. Identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem auf folgendem Wege erhaltenen Vergleichspräparat:

Diphenylphosphoroxychlorid wird in Benzol mit mehr als der doppelten Menge Anilin aufgeköcht, von entstandenem Hydrochlorid heiß abfiltriert und das beim Erkalten abgeschiedene XXXI aus wäbrigem Äthanol umkristallisiert.

N-Bestimmung: 9,714 mg Substanz; 0,420 ml N₂ bei 24°C und 709 Torr

C₁₈H₁₆NOP (293,31)

Ber. N 4,77 Gef. N 4,64

XXXI entsteht auch bei der langsamen Oxydation von Diphenylanilinophosphin (XXI, Versuch 21) an der Luft.

Versuch 32: P.Triphenyl-N-methyl-phosphazen (XXXII).

Das Phosphazen XXXII wurde in Anlehnung an die von STAUDINGER⁴⁷⁾ gegebene Vorschrift aus Methylazid und Triphenylphosphin hergestellt:

20 ml einer 1-molaren ätherischen Methylazid-Lösung werden in trockener Stickstoffatmosphäre unter Rühren zu einer auf 10°C gekühlten Lösung von 5,2 g (20 mMol) Triphenylphosphin in 40 ml trockenem Äther getropft. Unter kräftiger Gasentwicklung beginnt sich kristallines XXXII abzuscheiden; die Ausfällung wird durch Einengen auf etwa 20 ml vervollständigt. Ausbeute 5,0 g = 17,4 mMol = 86 % d.Th. XXXII, das an der Luft in wenigen Minuten zu Triphenylphosphinoxid und Methylamin hydrolysiert, schmilzt entgegen Literaturangaben⁴⁷⁾ (Fp = 62-65°C) in reinem Zustand bei 92-94°C.

Zur Analyse wird eine unter Stickstoff abgewogene Menge von XXXII in vorgelegter Salzsäure hydrolysiert und mit Natronlauge zurücktitriert.

Methylamin-Bestimmung: 133,6 mg Substanz; 4,58 ml n/10 HCl

151,9 mg Substanz; 5,10 ml n/10 HCl

Molekulargewicht: 52,7 mg Substanz; 14,9 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung 0,064°C

C₁₉H₁₈NP (291,34)

Ber. CH₃NH₂ 10,63

Gef. CH₃NH₂ 10,62; 10,41

Mol.Gew. 284

Versuch 33: P-Diphenyl-N-methyl-phosphazen-di-(n-propyl)-amid (XXXIII).

XXXIII entsteht analog Versuch 32 aus 20 mMol Methylazid und 5,5 g (19 mMol) Diphenyl-di-(n-propyl)-amino-phosphin (XX, Versuch 20) in Äther bei Zimmertemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert XXXIII bei Kp^{0,01} = 155-160°C; Ausbeute 4,6 g = 14,6 mMol = 77 % d.Th.

Zur Analyse wird XXXIII in vorgelegter Salzsäure erwärmt und mit Natronlauge zurücktitriert. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte nach Aufsaugen des Öles unter Stickstoff in eine gewogene Glaskirsche, die abgeschmolzen und unter trockenem Benzol zertrümmert wird.

Methylamin-Bestimmung: 89,5 mg Substanz; 2,80 ml n/10 HCl

Molekulargewicht: 72,4 mg Substanz; 16,9 g Benzol;
Gefrierpunktserniedrigung $0,073^{\circ}\text{C}$
68,0 mg Substanz; 16,9 g Benzol;
Gefrierpunktserniedrigung $0,068^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P}$ (314,41)	Ber.	CH_3NH_2	9,88
	Gef.	CH_3NH_2	9,70
	Mol.Gew.		300; 302

Bei der Hydrolyse in konzentrierter Salzsäure entsteht unter Spaltung beider P/N-Bindungen Diphenylphosphonsäure, identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat.

7.6. Darstellung von N^3 -Tosyl-phosphatriazdienen

Versuch 34: P-Triphenyl- N^3 -tosyl-phosphatriazdien (XXXIV).

2,6 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 40 ml Äther werden unter Rühren und Eiskühlung zur Lösung von 2,0 g (10 mmol) Tosylazid in 30 ml Äther eingetropft. Der sofort ausfallende voluminöse, hellgelbe Niederschlag wird abgenutscht, mit Äther gewaschen und bei 10^{-4} Torr getrocknet; Ausbeute 4,4 g = 9,6 mmol = 96 % d.Th. XXXIV mit Zerspkt. = $87-88^{\circ}\text{C}$. Bei sehr langsamem Erwärmen ist wegen allmählicher Zersetzung ein definierter Schmelzpunkt nicht zu beobachten.

XXXIV ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Äther, Dimethylformamid und Acetonitril. In Pyridin löst es sich unter augenblicklicher Zersetzung.

Versuch 35: P-Diphenyl-di-(n-propyl)-amino-N³-tosyl-phosphatriazdien.(XXXV).

1) Darstellung von XXXV.

XXXV entsteht analog XXXIV aus 1,4 g (5 mMol) Diphenyl-di-(n-propyl)-amino-phosphin (XX, Versuch XX) und 1,0 g (5 mMol) Tosylazid in 60 ml Äther als schwach gelbliches Pulver mit einem Zerspkt. = 72°C in 91 %iger Ausbeute.

N-Bestimmung: 5,356 mg Substanz; 0,575 ml N₂ bei 20°C und 726 Torr
C₂₅H₂₁N₄O₂PS (482,60) Ber. N 11,61 Gef. N 11,71

2) Thermische Zersetzung von XXXV.

1,529 g (3,17 mMol) XXXV werden in der Hochvakuumapparatur bei 55-60°C Badtemperatur innerhalb einer halben Stunde zersetzt. Das entstehende Gas wird mit der TOEPLER-Pumpe abgezogen und volumetrisch erfaßt: 32,3 mMol (b = 98 Torr, v = 460 ml, t = 21°C), entsprechend einer Stickstoffentwicklung von 78 % d.Th.

Die vorgeschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Falle enthält kein Kondensat; als Rückstand bleiben 1,4499 g (ber. 1,4400g). Aus dem bei der Zersetzung entstandenen, braunen Öl läßt sich kein definiertes Produkt isolieren.

Versuch 36: P-Diphenyl-anilino-N³-tosyl-phosphatriazdien (XXXVI).

XXXVI entsteht analog XXXIV aus 2,8 g (10 mMol) Diphenyl-anilino-phosphin und 2,0 g (20 mMol) Tosylazid in 70 ml Äther als hell gelbes Pulver mit dem Zerspkt. = 80°C in 89 %iger Ausbeute.

C/H-Bestimmung; 3,878 mg Substanz; 9,099 mg CO₂ und 1,781 mg H₂O
N-Bestimmung: 4,107 mg Substanz; 0,433 ml N₂ bei 25°C und 721 Torr
C₂₅H₂₃N₄O₂PS (474,53) Ber. C 63,28 H 4,89 N 11,80
Gef. C 63,97 H 5,14 N 11,46

Versuch 37: N,N-Bis-(P-diphenyl-N³-tosyl-phosphatriazdieno)-anilin (XXXVII).

XXXVII entsteht analog XXXIV aus 1,2 g (2,5 mMol) N,N-Bis-(diphenylphosphor)-anilin (XXII) und 1,0 g (0,5 mMol) Tosylazid in 35 ml Benzol. Die klare Lösung scheidet schnell kräftig gelbe Kristalle mit dem Zerspkt. = 103°C ab; Ausbeute 2,1 g = 2,45 mMol = 98 % d.Th. XXXVII enthält nach Analyse etwa ein Benzol/Mol, das sich nicht ohne Zersetzung entfernen läßt. Eine Umsetzung XXXVII mit Tosylazid in Äther bleibt wegen der heterogenen Reaktion unvollständig.

C/H-Bestimmung; 3,408 mg Substanz; 8,009 mg CO₂ und 1,484 mg H₂O
N-Bestimmung; 5,144 mg Substanz; 0,505 ml N₂ bei 24°C und 722 Torr

C ₄₄ H ₃₉ N ₇ O ₄ P ₂ S ₂ · C ₆ H ₆	(934,40)	Ber.	C 64,25	H 5,85	N 10,50
		Gef.	C 64,13	H 5,87	N 10,71

C ₄₄ H ₃₉ N ₇ O ₄ P ₂ S ₂	(855,94)	Ber.	C 61,45	H 4,56	N 11,43
---	----------	------	---------	--------	---------

7.7. Darstellung und Reaktionen von Phosphazen-aziden.

Versuch 38: P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenazid (XXXVIII).

Die Darstellung von XXXVIII mißlingt nach unseren Erfahrungen mit Lithiumazid in Tetrahydrofuran¹⁰⁸⁾, Aluminiumazid in Tetrahydrofuran¹⁰⁹⁾ oder aktiviertem Natriumazid in Azeton¹¹⁰⁾; hier wird z.B. P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenamid (XII, Versuch 12) isoliert. Als beste Vorschrift erweist sich:

42 g (110 mMol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenchlorid (VII, Versuch 7) und 30 g (460 mMol) feinst gemahlenes Natriumazid werden in 200 ml trockenem Methylenchlorid bei Zimmertemperatur fünf Tage gerührt. Das nach Abfiltrieren der Salze und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende gelbliche Öl kristallisiert bei Aufkochen in trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther oder bei schnellem Arbeiten aus Äthanol/Wasser liefert XXXVIII in kleinen farblosen Kristallen

vom Fp = 84-85°C in einer Ausbeute von 33 g = 83 mMol = 76 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,300 mg Substanz; 9,087 mg CO₂ und 1,620 mg H₂O

N-Bestimmung: 4,577 mg Substanz; 0,596 ml N₂ bei 26°C und 719 Torr

Molekulargewicht: 211,1 mg Substanz; 21,95 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung 0,131°C

167,5 mg Substanz; 21,95 g Benzol;

Gefrierpunktserniedrigung 0,093°C

C₁₉H₁₇N₄O₂PS (396,42) Ber. C 57,57 H 4,32 N 14,14

Gef. C 57,67 H 4,22 N 14,06

Mol.Gew. 376; 420

Versuch 39: Thermische Zersetzung von XXXVIII.

1,3279 g (3,35 mMol) XXXVIII werden in der Hochvakuumapparatur im Ölbad erhitzt. Bei 180°C beginnt die Schmelze Gas zu entwickeln. Die Badtemperatur wird zwei Stunden auf 230°C gehalten und zuletzt auf 245°C gesteigert. Dabei destilliert ein gelbliches Öl an die Fallenwand. Das entwickelte Gas wird über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die kein nennenswertes Kondensat festhält, mit der TÖPLER-Pumpe abgezogen und volumetrisch bestimmt: 3,30 mMol N₂ (p = 100 Torr, V = 615 ml, t = 26°C); das sind 98,5 % d.Th.

Der Versuch wurde in präparativem Maßstab wiederholt mit 9,4409 g XXXVIII. Das entstehende gelbliche Öl wird an einem Kühlfinger niedergeschlagen und erweist sich nach Reinigung in Tetrachlorkohlenstoff und Umkristallisieren aus wäbrigem Äthanol als Tosylamid; die Ausbeute beträgt 0,7 g = 4,1 mMol = 17 % d.Th.

¹⁰⁸⁾ R.HUISGEN und I.UGI, Chem.Ber. 90, 2914 (1957).

¹⁰⁹⁾ Org.Reactions III, S.337.

¹¹⁰⁾ E.WIBERG und H.MICHAUD, Z.Naturforsch. 96, 496 (1954).

C/H-Bestimmung: 4,850 mg Substanz; 8,857 mg CO₂ und 2,452 mg H₂O
N-Bestimmung: 8,212 mg Substanz; 0,620 ml N₂ bei 24°C und 719 Torr

C ₇ H ₉ NO ₂ S (171,22)	Ber.	C 49,11	H 5,30	N 8,18
	Gef.	C 49,84	H 5,66	N 8,05

Der Zersetzungsrückstand läßt sich durch Extraktion mit Benzol in ein Gemisch undefinierter Öle und 1,8 g einer schwarzen, harten, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Masse zerlegen.

N-Bestimmung: 5,041 mg Substanz; 0,284 ml N₂ bei 25°C und 712,5 Torr
Gef. N 6,05 %

Versuch 40: Thermische Zersetzung von XXXVIII unter Kupfer-Katalyse.

Ein inniges Gemisch aus 3,10 g (7,85 mMol) XXXVIII und 1,95 g Elektrolyt-Kupferpulver wird in der Hochvakuumapparatur 1 1/4 Stunden auf 130°C erhitzt und der entwickelte Stickstoff in üblicher Weise volumetrisch zu 7,75 mMol bestimmt (p = 314 Torr, V = 416 ml, t = 26°C); das sind 99 % d.Th. Der schwarze, harte Zersetzungsrückstand wird nacheinander mit heißem Chloroform, Methylenchlorid und Benzol extrahiert, wobei der größte Teil ungelöst bleibt. Die Aufarbeitung der Extrakte liefert nur undefinierte, schmierige Produkte.

Versuch 41: Umsetzung von XXXVIII mit Triphenylphosphin.

4,0 g (10 mMol) XXXVIII und 2,7 g (10 mMol) Triphenylphosphin werden gut gemischt im Wasserbad auf 65°C erwärmt. Unter kräftiger Gasentwicklung schmilzt die Masse und erstarrt bald zu einem festen Kuchen, der mit Äther ausgekocht und aus Äthanol umkristallisiert, P¹-Triphenyl-P²-diphenyl-N²-tosyl-diphosphazen (XLI) in farblosen Nadeln vom Fp = 220-221°C in der Ausbeute 5,0 g = 8,0 mMol = 80 % d.Th. ergibt.

C/H-Bestimmung: 3,761 mg Substanz; 9,687 mg CO₂ und 1,723 mg H₂O
N-Bestimmung: 8,242 mg Substanz; 0,351 ml N₂ bei 28°C und 709 Torr

Molekulargewicht: 335,9 mg Substanz; 27,8 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,049°C

$C_{37}H_{32}N_2O_2P_2S$ (630,70) Ber. C 70,46 H 5,12 N 4,44
 Gef. C 70,29 H 5,13 N 4,51
Mol.Gew. 6,41

Versuch 42: Umsetzung von XXXVIII mit Dicyclopentadien.

6,2 g (15,5 mMol) XXXVIII, 12,7 g (96 mMol) Dicyclopentadien und 4,7 g (74 mMol) Kupferpulver werden in 50 ml trockenem Toluol unter Stickstoffatmosphäre 2 1/2 Stunden Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wird vom Kupfer abgesaugt und Lösungsmittel sowie überschüssiges Dicyclopentadien bei 10^{-4} Torr weitgehend abgezogen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Äther bleiben braune Brocken zurück, aus denen sich durch mehrfaches fraktioniertes Umfällen aus Benzol und Petroläther das 1:1-Addukt von Dicyclopentadien an das durch Stickstoffabspaltung aus XXXVIII entstehende Zwischenprodukt isolieren läßt. Farblose Nadeln vom Fp = 143-144,5°C; Ausbeute 1,0 g = 2,0 mMol = 13 % d.Th.

OH-Bestimmung: 5,260 mg Substanz; 13,466 mg CO_2 und 2,801 mg H_2O
N-Bestimmung: 4,745 mg Substanz; 0,250 ml N_2 bei 27°C und 723 Torr
Molekulargewicht: 103,8 mg Substanz; 22,0 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,023°C
114,2 mg Substanz; 22,0 g Methylenchlorid;
Siedepunktserhöhung 0,027°C

$C_{29}H_{29}N_2O_2PS$ (500,58) Ber. C 69,58 H 5,84 N 5,60
 Gef. C 69,68 H 5,96 N 5,70
Mol.Gew. 533; 500

Aus dem eingeeengten ätherischen Filtrat, das vorwiegend aus Dicyclopentadien besteht, scheiden sich nach einigen Tagen Kristalle ab, die durch den Mischschmelzpunkt Fp = 139-140°C als P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-amid (XII, Versuch 12) identifiziert werden; Ausbeute 25 mg = 0,07 mMol = 0,04 % (bezogen auf XXXVIII).

Versuch 43: P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-azid (XLIII).

Die Darstellung von XLIII gelingt nicht unter den Bedingungen von Versuch 38. Erschwerend auf die Isolierung wirkt sich besonders die extreme Hydrolyseempfindlichkeit aus. Alle Operationen mit XXXIII müssen daher unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt werden. Nach 11 Versuchen erwies sich als beste Vorschrift:

6,00 g (18,9 mmol) P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-chlorid (XXX, Versuch 30) und 5,2 g (106 mmol) mehrere Tage bei 10^{-4} Torr über Phosphorpentoxid getrocknetes Lithiumazid werden in 100 ml über Kalium destilliertem Tetrahydrofuran unter trockenem Stickstoff 8 Stunden Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Benzol erwärmt und vom ungelösten Salz abfiltriert. Abziehen des Benzols hinterläßt ein Öl, das in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit 100 ml Petroläther versetzt wird. Nach dem Abfiltrieren weißer Flocken und Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt bei 10^{-4} Torr, bleibt XLIII in 83 %iger Ausbeute als gelbliches Öl zurück, das sich im Licht langsam rot färbt.

N-Bestimmung: 7,162 mg Substanz; 1,170 ml N_2 bei $22^{\circ}C$ und 723,5 Torr

$C_{18}H_{15}N_4P$ (318,33) Ber. N 17,60 Gef. N 17,60

Der abfiltrierte Salzzrückstand wird in 250 ml Wasser gelöst und auf Azid und Chlorid titriert (Gesamtgewicht: 5,166 g).

- 1) Gesamthalogenid: 516,6 mg Substanz; 102,8 ml n/10 $AgNO_3$
Eingesetzt: 106 mmol N_3^-
Gefunden: 102,8 mmol $N_3^- + Cl^- = 97 \% d.Th.$
- 2) Chlorid: 516,6 mg Substanz; 18,97 ml n/10 $AgNO_3$
Eingesetzt: 18,9 mmol XXX
Gefunden: 18,97 mmol $Cl^- = 100,2 \% d.Th.$

XLIII wird an feuchter Luft schnell unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure zu Diphenylphosphonsäure-anilid (XXXI,

Versuch 31) hydrolysiert; identifiziert durch Mischschmelzpunkt
 $F_p = 242-243^\circ\text{C}$.

Versuch 44: Umsetzung von XLIII mit Triphenylphosphin.

2,1 g (6,6 mMol) XLIII und 2,0 g (7,6 mMol) Triphenylphosphin werden fein gepulvert und im Wasserbad 10 Minuten auf 50°C erwärmt. Nach stürmischer Gasentwicklung erstarrt die Schmelze. Die erkaltete Masse wird zerstoßen, mit Äther ausgekocht und aus Äthanol (unter Verwendung von Aktivkohle) zweimal umkristallisiert. Man erhält P^1 -Triphenyl- P^2 -diphenyl- N^2 -phenyl-diphosphazen (XLIV) in langen Nadeln vom $F_p = 192-193^\circ\text{C}$ (Zers.) in einer Ausbeute von 3,0 g = 5,4 mMol = 82 % d.Th.

C/H-Bestimmung: 4,898 mg Substanz; 13,863 mg CO_2 und 2,576 mg H_2O

N-Bestimmung: 10,513 mg Substanz; 0,451 ml N_2 bei 22°C und 721 Torr

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$ (552,58)	Ber. C 78,26	H 5,47	N 5,07
	Gef. C 77,24	H 5,43	N 4,71

Versuch 45: Umsetzung von Diphenylphosphorchlorid mit Lithiumazid.

Zu einer Lösung von 6,60 g (29,9 mMol) Diphenylchlorphosphin in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran werden unter nachgereinigtem Stickstoff 3,30 g (67,5 mMol) Lithiumazid (enthält nach Analyse (vgl. 7.2., S.) 0,44 mg = 0,01 mMol LiCl) portionenweise zugegeben. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich unter kräftiger Gasentwicklung gelbgrün. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufkondensieren von 20 ml trockenem Methylenchlorid erhält man einen unlöslichen Bodenkörper von 3,06 g, der von der gelben Lösung abfiltriert und auf Azid und Chlorid titriert wird.

1) Chloridbestimmung: 291,1 mg Substanz; 27,0 ml n/10 AgNO_3
Eingesetzt: 30 mMol Diphenylchlorphosphin
Gefunden: 28,4 mMol Cl^- = 95 % d.Th.

2) Gesamthalogenidbestimmung: 291,1 mg Substanz; 60,0 ml n/10 AgNO_3
Eingesetzt: 67,5 mMol LiN_3
Gefunden: 63,1 mMol $\text{LiN}_3 + \text{LiCl}$ = 93,5 % d.Th.

Aus der Lösung fällt nach Eindunsten 6,44 g einer zitronengelben, schaumigen Masse an, die sich leicht zerstoßen läßt und ab etwa 50°C unter Zersetzung schmilzt.

N-Bestimmung: 4,517 mg Substanz; 0,407 ml N₂ bei 22°C und 720 Torr
Gef. N 9,88

Cl-Bestimmung: 203,5 mg Substanz; 0,84 ml n/10 AgNO₃
Gef. Cl 1,47

Nach Flammenprobe enthält die Substanz kein Lithium.

Stickstoffbilanz der Reaktion 45:

Eingesetzt: 3,30 g LiN ₃	=	<u>2,84 g N</u>	=	67,5 mMol N ₃
Gefunden: Im Rückstand		1,46 g N	=	34,7 mMol N ₃
Im Filtrat		<u>0,64 g N</u>	=	
		2,10 g N		

Während der Reaktion wurden also (2,84 - 2,10) = 0,74 g N = 52,9 mMol N entwickelt, d.h. 0,89 Mol N₂ pro Mol eingesetztem Diphenylchlorphosphin.

7.8. Hydrolyseverhalten der Phosphazene

Versuch 46: Alkalische Hydrolyse von Phosphazenen.

Die folgenden Phosphazene wurden je fünf Minuten in einem 2:1-Gemisch 2n Natronlauge/Äthanol Rückfluß gekocht, die beim Erkalten gebildeten Niederschläge abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt verhalten zur Kennzeichnung. Bei N-Tosylphosphazenen fällt eventuell gebildetes Diphenylphosphonsäure-tosylamid nach Ansäuern des Filtrates aus. Ausbeuten wurden nicht bestimmt; die schmelzpunktsrein isolierten Hydrolyseprodukte deuten jedoch auf quantitativen Umsatz.

1) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazenamid (XII).

XII ergibt nach Ansäuern der klaren alkalischen Lösung Diphenylphosphonsäure-tosylamid (VIII) mit Fp = 212-214°C; Mischschmelzpunkt = 212-215°C.

2) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-anilid (XIV).

XIV ergibt ebenfalls VIII mit $F_p = 212-214^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $214-216^{\circ}\text{C}$.

3) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-äthylester (XVI).

XVI hydrolysiert analog zu VIII mit $F_p = 214-216^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $214 - 216^{\circ}\text{C}$

4) P-Triphenyl-N-tosyl-phosphazen (XVII).

XVII wird unverändert zurückerhalten mit $F_p = 190-193^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $192-194^{\circ}\text{C}$. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates fällt kein Niederschlag aus.

5) P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-anilid (XXVII).

XXVII bleibt unverändert, $F_p = 173-175^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $173-175^{\circ}\text{C}$.

6) P-Triphenyl-N-phenyl-phosphazen (XXV).

XXV verändert sich ebenfalls nicht. $F_p = 124 - 126^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $126-128^{\circ}\text{C}$.

Das Hydrolyseverhalten des P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-chlorids (VII), -tosylamids (XV) und -azids (XXXVIII) enthalten die Versuche 7, 15 und 38; stets entsteht in wäßrigem Äthanol Diphenylphosphonsäure-tosylamid (VIII). Entsprechendes gilt für P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-N-(methyl)-tosylamid (XXVIII), -äthylester (XXIX), -chlorid (XXX) und -azid (XLIII), die bei Erwärmen in wäßrigem Alkohol zu Diphenylphosphonsäure-anilid hydrolysieren (Versuche 28, 29, 30 und 43).

Versuch 47 Saure Hydrolyse von Phosphazenen.

Analog zu Versuch 46 werden die folgenden Phosphazene je fünf Minuten in einem 2:1-Gemisch 2n Salzsäure/Äthanol Rückfluß gekocht.

1) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-amid (XII).

XII wird unverändert zurückgewonnen; $F_p = 138-140^{\circ}\text{C}$; Mischschmelzpunkt = $138-140^{\circ}\text{C}$.

2) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-anilid (XIV).

XIV hydrolysiert nicht; Fp = 201-203°C; Mischschmelzpunkt = 201-204°C.

3) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-äthylester (XVI).

XVI hydrolysiert nicht; Fp = 97 - 99°C; Mischschmelzpunkt = 97-99°C.

4) P-Triphenyl-N-tosyl-phosphazen (XVII).

XVII hydrolysiert nicht; Fp = 192-194°C; Mischschmelzpunkt = 192-194°C.

5) P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-N¹(methyl)-tosylamid (XXVIII).

XXVIII liefert beim Abkühlen der angesäuerten Lösung Diphenyl-phosphonsäure, Fp = 194-196°C; mischschmelzpunkt = 194-196°C.

7.9. Phosphazen-Anionen

Versuch 48: Natriumsalz des P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-anilids, (XLVIII).

317 mg einer 50%igen Suspension von Natriumhydrid in Öl (= 160 mg NaH = 6,7 mmol) werden unter Stickstoff in trockenem Tetrahydrofuran geschlämmt und diese Mischung portionenweise unter Rühren mit 2,4 g (5,4 mmol) P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-anilid (XIV, Versuch 14) versetzt. Unter Gasentwicklung löst sich das Natriumhydrid zum größten Teil auf. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Natriumhydrid durch Zugabe von 1 ml absolutem Äthanol zerstört und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende weiße Niederschlag wird dreimal mit wenig kaltem Äthanol und zweimal mit trockenem Äther gewaschen. Man erhält so XLVIII in einer Ausbeute von 800 mg = 1,64 mmol = 30 % d.Th. mit dem Schmelzpunkt Fp = 295-297°C (Zers.)

N-Bestimmung: 9,842 mg Substanz; 0,529 ml N₂ bei 24°C und 708 Torr

NaC₂₅H₂₂N₂O₂PS (468,50) Ber. N 5,98 Gef. N 5,76

Versuch 49: Natriumsalz des P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-anilids (XLIX).

Zu einer Aufschlämmung von 500 mg einer 50%igen Natrium-

hydrid-Suspension in Öl (250 mg NaH = 10,4 mmol) in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran werden 1,256 g (3,42 mmol) P-Diphenyl-N-phenyl-phosphazen-anilid (XXVII) gegeben. Nach Beendigung der sofort einsetzenden Gasentwicklung wird von ungelöstem Natriumhydrid abgesaugt und der nach Einengen des Filtrates erhaltene Rückstand mit 50 ml Benzol erwärmt. XLIX bleibt als weißes Pulver vom Fp = 275-280°C (Zers.) zurück in einer Ausbeute von 0,9 g = 2,3 mmol = 67 % d.Th.

N-Bestimmung: 7,313 mg Substanz; 0,478 ml N₂ bei 24°C und 714 Torr

NaC₂₄H₂₀N₂P (390,40)

Ber. N 7,18

Gef. N 7,06

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1960 bis März 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon W i b e r g
schulde ich für stets gewährte Unterstützung aufrichtigen Dank.

Herr Dr.rer.nat. Hans B o c k förderte die Arbeit durch wesentliche Anregungen; ich denke gern an manche fruchtbare Diskussion. Fräulein Christl S c h n e i -
d e r fertigte zahlreiche Analysen, Fräulein Astrid
B ü h l e r die IR-Spektren.

L e b e n s l a u f

Winfried Wiegräbe, geboren am 28.12.1933 in Bremen als Sohn des Missionars Paul Wiegräbe und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Spieß.

Ausbildung: Von Ostern 1940 bis Herbst 1944 Volksschulbesuch in Bremen und Maukendorf/Oberlausitz. Anschließend Eintritt in das Realgymnasium Hoyerswerda, 1945 Humanistisches Gymnasium in Bremen, 1949 Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium in Lemgo/Lippe. Dort Abitur im März 1954. Im Sommersemester 1954 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Mainz, dort Diplomvorexamen im Oktober 1957. Mit dem Wintersemester 1957/58 Studium an der Universität München; im Dezember 1959 Diplomhauptexamen. Seit Februar 1960 Diplom- und Doktorarbeit im Institut für anorganische Chemie der Universität München.

Im November 1960 heiratete ich Elisabeth Sartorius; im Februar 1962 kam unser Sohn Winfried zur Welt.

Seit 1961 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am hiesigen Institut tätig und erhielt im Mai 1962 die Stelle des Verwalters einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

